CHEMIE

ÜBER DEN EINFLUSS DES SCHWEFEL- UND PHOSPHORGEHALTES IM STAHL AUF DIE KORROSION

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNSTER

VORGELEGT VON
WOLFGANG STINNES
AUS FRANKFURT A. M.

STAHLDRUCK DORTMUND

1937

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937

Dekan: Herr Prof. Dr. Kratzer

Referent: Herr Prof. Dr. Trautz

Korreferent: Herr Prof. Dr. Ley

CHEMIE

ÜBER DEN EINFLUSS DES SCHWEFEL- UND PHOSPHORGEHALTES IM STAHL AUF DIE KORROSION

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNSTER

VORGELEGT VON
WOLFGANG STINNES
AUS FRANKFURT A. M.

STAHLDRUCK DORTMUND

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937

Dekan: Herr Prof. Dr. Kratzer

Referent: Herr Prof. Dr. Trautz

Korreferent: Herr Prof. Dr. Ley

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über den Einfluß des Schwefel- und Phosphorgehaltes im Stahl auf die Korrosion.

Von Wolfgang Stinnes.

Einführung.

Die Korrosion des Eisens, das ungeschützt den Einwirkungen der Atmosphäre und des Wassers ausgesetzt ist, wird in erster Linie von der Art der Einwirkung und der Zusammensetzung des Angriffsmittels bestimmt. Daneben sollen auch die im gewöhnlichen Stahl enthaltenen Begleitelemente wie Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Schwefel, Phosphor den Rostvorgang beeinflussen; hierüber herrscht jedoch noch wenig Klarheit.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, in welcher Weise ein normaler sowie ein erhöhter Gehalt an Schwefel und Phosphor auf das Rosten des Stahls einwirkt.

Hierüber liegen bereits eine Anzahl von Untersuchungen vor; die Ergebnisse widersprechen einander jedoch zum Teil völlig. In vielen Fällen konnte kein Einfluß des Schwefels[1,2]) und Phosphors[3]) festgestellt werden; bei diesen Versuchen waren die Stahlproben stets völlig in Wasser oder Salzlösungen eingetaucht. Diese Ergebnisse können auf Grund der — heute fast allgemein anerkannten — elektrochemischen Korrosionstheorie nicht überraschen. Hiernach[4]) bilden sich auf einer einem Elektrolyten ausgesetzten Eisenoberfläche anodische und kathodische Stellen. Der primäre Rostvorgang besteht in einem anodischen Inlösunggehen von Eisen, während gleichzeitig an den kathodischen Stellen Wasserstoffionen entladen werden. Der Korrosionsvorgang würde durch Polarisation der Kathode zum Stillstand kommen, wenn nicht der gebildete Wasserstoff entfernt würde. Diese Depolarisation kann durch Oxydation bewirkt werden oder dadurch, daß der atomare Wasserstoff zu molekularem zusammentritt und als Gas entweicht. Solange die Wasserstoffüberspannung zu groß ist, um die Bildung molekularen Wasserstoffs zu erlauben — im p_H-Bereich über $p_H 4$, wie er bei der natürlichen Korrosion stets gegeben ist[5]) —, wird die Entfernung des atomaren Wasserstoffs und damit die Geschwindigkeit der Korrosion durch die Sauerstoffkonzentration an die Kathode bestimmt. Bei den dauernd in Wasser oder verdünnte Salzlösung eingetauchten Stählen tritt infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Elektrolyten bald eine Sauerstoffverarmung ein, sodaß die wirkliche Rostneigung der verschiedenen Werkstoffe, also auch die Wirkung von Schwefel und Phosphor, garnicht in Erscheinung treten kann.

Geeignete Versuchsbedingungen ergeben ein völlig anderes Bild. L. Tronstad und J. Sejersted[6]) fanden in Natriumchlorid-Lösung eine deutliche Verstärkung der Korrosion mit zunehmendem Schwefelgehalt, während sie eine Einwirkung des Phosphors nicht feststellen konnten. Ebenso wie C.E.Homer[7]) zeigten sie, daß der Rostvorgang an den sulfidischen Einschlüssen einsetzt und von dort aus fortschreitet. R. Stumper und R. B. Mears[8,9]) ließen Stahl in Verbindung mit Schwefeleisen und Mangansulfid als künstlich aufgebaute Lokalelemente in Salzlösungen rosten und stellten eine erhebliche Zunahme der Korrosion fest. Bei den unter 6) bis 9) angeführten Arbeiten handelte es sich stets um Kurzversuche im Laboratorium, die nicht ohne weiteres mit den Bedingungen der praktischen Beanspruchung vergleichbar sind. D. M. Buck[10,11]) konnte nachweisen, daß ein höherer Schwefelgehalt im Stahl auch bei längeren Rostversuchen an der Luft die Korrosion des Werkstoffs begünstigt; er zeigte überdies, daß dieser Einfluß durch einen Zusatz von Kupfer aufgehoben werden kann, dessen rosthemmende Wirkung für sich allein beim Rosten an der Luft durch die Untersuchungen zahlreicher Forscher außer Zweifel steht[12,13,14,15]).

Vielfach wird angegeben, daß Schweißeisen weniger rostet als Flußstahl[16,17]). Schweiß-

eisen weist meistens erheblich höhere Gehalte an Phosphor und oft auch an Kupfer auf als Stahl, wogegen die Schwefelgehalte etwa die gleichen sind. H. Diegel[18]) setzte phosphorreiche und reine, phosphorarme Stahlproben einzeln und beide als Element gekoppelt halbeingetaucht in Seewasser ein. In beiden Fällen hatte der phosphorreiche Stahl eine deutlich verringerte Rostneigung. V. V. Kendall und E. S. Tayler son[19]) sowie K. Daeves[20]) wiesen in langjährigen Korrosionsversuchen nach, daß an der Atmosphäre Stähle mit Phosphor- und Kupferzusätzen nicht nur einem reinen, phosphor- und kupferfreien Werkstoff, sondern auch dem einfachen Kupferstahl überlegen sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen R. F. Johnston und G. N. Schramm[21]) bei einem phosphor-, kupfer- und chromhaltigen Stahl. Grundsätzlich klargestellt wurde die Wirkung von Schwefel und Phosphor auf die Korrosion jedoch durch diese Untersuchungen nicht, denn in neueren Arbeiten[22]) wird wieder der Standpunkt vertreten, daß diese beiden Elemente auf das Rosten des Stahls, außer im allerersten Stadium, keinen Einfluß ausüben.

Häufig wird, vor allem in Frankreich, die Ansicht vertreten, daß sich aus der Löslichkeit in Säuren Schlüsse auf das Verhalten des Werkstoffs in Wasser und wässrigen Lösungen und an der Luft ziehen lassen, eine Ansicht, die jedoch, wie K. Daeves und F. Eisenstecken[23]) und andere gezeigt haben, unrichtig ist. Zur eindeutigen Klärung des Sachverhaltes wurde deshalb auch die Säurelöslichkeit von Stählen verschiedenen Schwefel- und Phosphorgehaltes mit und ohne Zusatz von Kupfer in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen. An sich folgt die Korrosion in Säuren ($p_H < 4$) zwar denselben Grundgesetzen wie in Wässern und wässrigen Lösungen ($p_H > 4$). Auch hier wird, allerdings nur zu einem geringen Teil, der atomar gebildete Wasserstoff durch den an die Kathode herandiffundierenden Sauerstoff depolarisiert (Vorgang I). Der Hauptteil des atomaren Wasserstoffs jedoch tritt infolge der verringerten Wasserstoffüberspannung zu molekularem Wasserstoff zusammen und entweicht (Vorgang II). Somit bestimmt im Gegensatz zum Rosten unter natürlichen Bedingungen in erster Linie Vorgang II die Korrosionsgeschwindigkeit in Säuren[5]).

J. E. Stead[24]) und T. P. Hoar und D. Havenhand[25]) fanden, daß ein Schwefelzusatz die Säurelöslichkeit von Stahl erhöht. Letztere zeigten auch, daß ein Zusatz von Kupfer diese Wirkung des Schwefels auch bei der Korrosion in Säuren aufhebt. A. Endo[26]) bestätigte diese Beobachtung; er stellte ferner fest, daß mit zunehmendem Phosphorgehalt die Säurelöslichkeit in HCl und H_2SO_4 stark ansteigt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen P. Bardenheuer und G. Thanheiser[27]).

Zusammenfassend ergibt sich aus dem bisherigen Schrifttum, daß, soweit ein Einfluß überhaupt festgestellt werden konnte, Schwefel die Korrosion beschleunigt. Eine Wirkung des Phosphors allein und zwar im Sinne einer Verminderung der Rostneigung, geht nur aus einer Untersuchung[18]) hervor. Kupfer verringert, allein sowie in Verbindung mit Schwefel und Phosphor, die Korrosion des Stahls. Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß diese Ergebnisse bei so unterschiedlichen Versuchsbedingungen erhalten wurden, daß sich noch kein klarer Überblick ergibt.

Die Säurelöslichkeit wird nach dem vorliegenden Schrifttum durch Schwefel und Phosphor erhöht; Kupfer wirkt sowohl allein als auch zusammen mit den beiden anderen Elementen im entgegengesetzten Sinn.

Eigene Versuche.

Die Werkstoffe und ihre Vorbereitung.

Phosphor und Schwefel gelten im allgemeinen als „Verunreinigungen" des Stahls. Normal zusammengesetzter Stahl enthält höchstens 0,1% Phosphor und 0,05% Schwefel, meist sogar erheblich weniger. Eine Ausnahme bilden lediglich die Automatenstähle, bei denen höhere Schwefel- und Phosphorgehalte der besseren Bearbeitbarkeit wegen zugelassen sind, sowie einige neuere amerikanische Stähle, die bis zu 0,3% Phosphor in Verbindung mit Chrom und Kupfer haben. Da in der vorliegenden Arbeit auch höhere Schwefel- und Phosphorgehalte untersucht werden sollten, konnte nicht auf handelsübliche Stähle zurückgegriffen werden; die für die Untersuchungen nötigen Werkstoffe wurden in der Schmelzerei des Forschungs-Instituts der Kohle- und Eisenforschungsgesellschaft, Dortmund, hergestellt. Als Ausgangswerkstoff diente technisches Reineisen, dem bis zu 0,25% Schwefel und bis zu 0,5% Phosphor in Form von Schwefeleisen und Ferrophosphor zulegiert wurden. Da nach den Untersuchungen von D. M. Buck[10, 11]), V. V. Kendall und E. S. Tayler son[19]) sowie K. Daeves[20]) die Wirkung von Schwefel und Phosphor auf das Rosten durch Kupferzusätze beeinflußt werden kann, wurden weitere Reihen entsprechender Stähle mit 0,3 und 0,6% Kupfer hergestellt. Der Mangangehalt war ursprüng-

lich auf 0,1% festgesetzt worden. Ein Teil der Versuchsstähle war jedoch nicht schmiedbar und somit unbrauchbar; deshalb wurde der Mangangehalt auf 0,7% erhöht. Daneben wurde zu Vergleichszwecken eine Anzahl von Gebrauchsstählen in den Versuchsplan aufgenommen. Eine Aufstellung der verwendeten Werkstoffe zeigt Zahlentafel 1.

Zahlentafel 1.

Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe.

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cu
Stähle ohne Kupferzusatz.					
0,05	0,14	0,89	0,012	0,024	0,07
0,05	0,12	0,75	0,045	0,024	0,09
0,03	0,07	0,63	0,069	0,024	0,06
0,03	0,09	0,70	0,088	0,020	0,09
0,03	0,12	0,72	0,169	0,024	0,08
0,03	0,08	0,65	0,197	0,024	0,07
0,03	0,11	0,66	0,272	0,025	0,06
0,03	0,12	0,69	0,527	0,022	0,07
0,04	0,13	0,87	0,014	0,040	0,09
0,03	0,11	0,82	0,010	0,066	0,07
0,03	0,06	0,75	0,072	0,081	0,07
0,03	0,10	0,75	0,148	0,084	0,08
0,03	0,11	0,78	0,210	0,086	00,7
0,03	0,08	0,65	0,520	0,059	0,04
0,04	0,16	0,80	0,012	0,093	0,08
0,03	0,10	0,78	0,009	0,107	0,08
0,03	0,07	0,72	0,076	0,124	0,09
0,04	0,11	0,76	0,105	0,116	0,09
0,04	0,08	0,72	0,186	0,125	0,08
0,07	0,11	0,77	0,517	0,101	0.07
0,05	0,08	0,69	0,010	0,184	0,08
0,03	0,07	0,57	0,076	0,156	0,05
0,03	0,06	0,53	0,127	0,170	0,07
0,03	0,16	0,87	0,224	0,198	0,08
0,03	0,12	0,80	0,521	0,160	0,10
0,04	0,10	0,65	0,010	0,221	0,08
Stähle mit niedrigem Mangangehalt.					
0,03	0,12	0,11	0,010	0,032	0,06
0,03	0,03	0,08	0,085	0,032	0,08
0,03	0,07	0,10	0,200	0,036	0,08
0,03	0,02	0,05	0,285	0,034	0,09
0,03	0,05	0,08	0,747	0,036	0,08
0,03	0,08	0,12	0,017	0,066	0,08
0,03	0,09	0,07	0,020	0,107	0,06
0,04	0,02	0,06	0,028	0,154	0,05
0,04	0,01	0,02	0,024	0,218	0,05
Stähle mit 0,3% Kupfer.					
0,03	0,10	0,91	0,014	0,030	0,30
0,03	0,16	0,83	0,045	0,022	0,27
0,03	0,17	0,77	0,066	0,024	0,33
0,03	0,13	0,82	0,086	0,026	0,29
0,03	0,14	0,85	0,138	0,026	0,30
0,04	0,07	0,77	0,173	0,025	0,36
0,03	0,10	0,65	0,276	0,023	0,36
0,03	0,12	0,79	0,530	0,029	0,34
0,03	0,14	0,81	0.009	0,057	0,36
0,03	0,10	0,63	0,009	0,070	0,34
0,03	0,10	0,77	0,076	0,068	0,29
0,03	0,14	0,80	0,138	0,068	0,30
0,03	0,12	0,72	0,224	0,068	0,31
0,02	0,07	0,72	0,527	0,058	0,30
0,02	0,10	0,76	0,009	0,096	0,33
0,03	0,08	0,63	0,009	1,124	0,36
0,03	0,13	0,78	0,083	0,134	0,29
0,03	0,07	0,80	0,138	0,120	0,29
0,03	0,11	0,50	0,205	0,126	0,33
0,03	0,10	0,72	0,541	0,112	0,35
0,08	0,10	0,50	0,007	0,164	0,34
0,03	0,09	0,62	0,076	0,178	0,23
0,08	0,10	0,55	0,100	0,160	0,33
0,08	0,09	0,55	0,197	0,176	0,34
0,04	0,08	0,59	0,652	0,170	0,32
0,03	0,09	0,68	0,021	0,208	0,37
Stähle mit 0,6% Kupfer.					
0,03	0,11	0,90	0,007	0,026	0,58
0,02	0,12	0,73	0,079	0,028	0,58
0,03	0,11	0,77	0,200	0,030	0,56
0,03	0,12	0,79	0,007	0,062	0,61
0,03	0,14	0,69	0,076	0,071	0,63
0,03	0,15	0,69	0,200	0,077	0,60
0,03	0,10	0,74	0,007	0,112	0,59
0,03	0,05	0,63	0,076	0,130	0,60
0,03	0,06	0,51	0,186	0,126	0,58
0,03	0,09	0,69	0,199	0,152	0,60
0,02	0,12	0,61	0,531	0,174	0,64
*) 0,03	0,14	0,79	0,477	0,022	0,53

*) Dieser Stahl wurde nur in der auf Seite 17, (Abb. 25) beschriebenen Versuchsreihe untersucht.

Zahlentafel 1 (Fortsetzung).
Handelsübliche Stähle.

	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cu	% Cr
Armco-Eisen	0,025	0,01	Spur	0,028	0,025	0,07	—
Aston-Eisen	0,04	0,13	Spur	0,112	0,032	Spur	Spur
St 37 (Siemens-Martin)	0,07	0,01	0,43	0,058	0,038	0,10	—
St 37 (Siemens-Martin) mit Kupfer	0,04	0,01	0,36	0,047	0,016	0,39	0,01
St 52	0,18	0,40	1,03	0,022	0,022	0,67	0,43
Patina-Stahl	0,08	0,01	0,45	0,074	0,022	0,26	0,02
Beizerei Patina-Stahl	0,09	0,01	0,35	0,026	0,022	0,45	0,05

Von jedem Stahl wurde im elektrischen Widerstandsofen eine 15 kg-Schmelze hergestellt und zu einem Sechskantblock von 90 mm Dicke und etwa 250 mm Höhe vergossen. Die Blöcke wurden zu Knüppeln von 35 mm × 35 mm ausgeschmiedet und anschließend bei 930° normalgeglüht, um die durch das Schmieden bewirkten Ungleichmäßigkeiten im Werkstoff zu beseitigen.

Technologische Untersuchungen.

Es erschien zweckmäßig, die so hergestellten Stähle auf ihre technologischen Eigenschaften zu prüfen, um festzustellen, wieweit sie den im praktischen Großbetrieb hergestellten entsprachen. Die erhaltenen Festigkeitswerte müssen mit Vorbehalt aufgenommen werden, da einerseits aus Materialmangel von der Untersuchung mehrerer Parallelproben Abstand genommen werden mußte, andererseits die gleichmäßigsten Stücke der Schmelzen, dem eigentlichen Zweck der Arbeit entsprechend, zu Proben für die Korrosionsversuche verarbeitet wurden.

Die Härte wurde an Proben, die quer aus den geschmiedeten Knüppeln geschnitten worden waren, gemessen, und zwar am Rand, in der Mitte und in einer dazwischenliegenden Zone der Proben. Infolge des Schmiedens war die Härte in der Randzone am größten. Die Unterschiede waren jedoch gering. Die im folgenden mitgeteilten Werte stammen aus der Zwischenzone, bei der die Ergebnisse am gleichmäßigsten waren. Die Berechnung der Brinellhärte H erfolgte nach folgender Formel:

$$H = \frac{2\,P}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

wobei D den Kugeldurchmesser = 5 mm, P die Belastung der Kugel = 750 kg, d den Durchmesser der Eindruckfläche bedeutete und die Belastungsdauer 30 Sekunden betrug.

Die Härte nahm mit steigendem Phosphorgehalt des Stahles gleichmäßig zu (Abb. 1). Die Zunahme betrug etwa 12 Brinellhärtegrade je 0,1% Phosphor. Höherer Schwefel- und Kupfergehalt zeigten keine Wirkung.

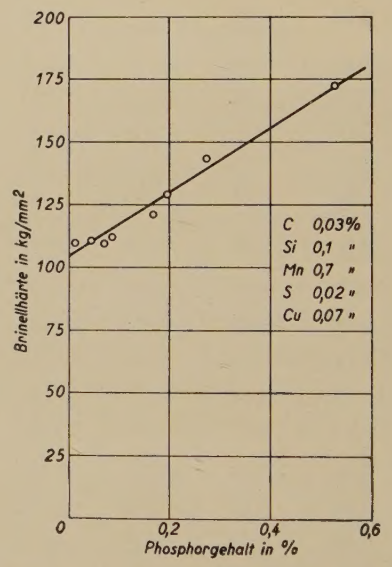


Abb. 1. Einfluß des Phosphorgehaltes auf die Härte.

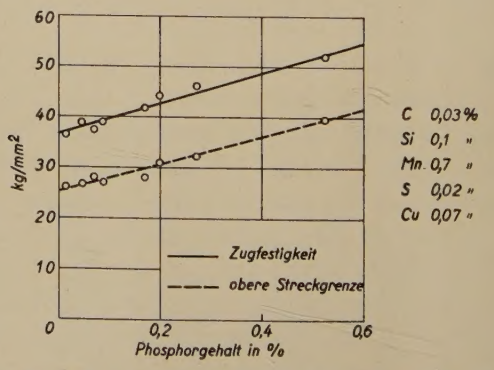


Abb. 2. Einfluß des Phosphorgehaltes auf die Festigkeit.

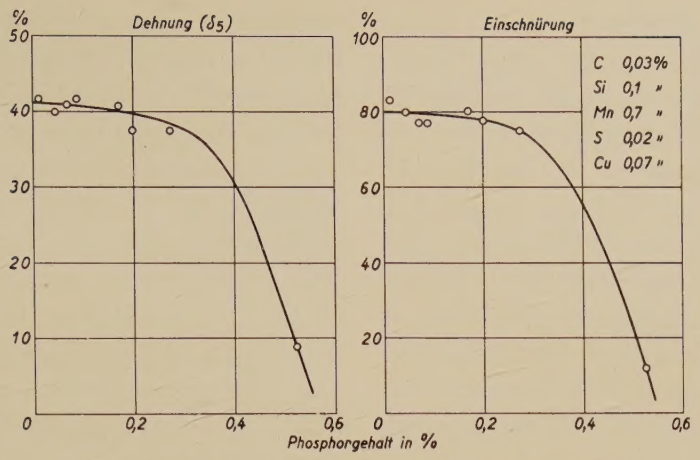


Abb. 3. Einfluß des Phosphorgehaltes auf Dehnung und Einschnürung.

Die Festigkeitswerte wurden mit einer 5 t Amsler-Maschine an Zerreißstäben von 10 mm Durchmesser und 100 mm Meßlänge bestimmt; die Versuchstemperatur betrug + 20°.

Eine Erhöhung des Phosphorgehaltes bewirkte ein Ansteigen der Zugfestigkeit und Streckgrenze (Abb. 2). Schwefel und Kupfer zeigten auch hierbei keine Wirkung.

gestellt, die dann durch Kaltstauchung um 10% und Anlassen während 1 Stunde bei 250° künstlich gealtert wurden. Durch das Stauchen wurde ebenfalls eine Proben-Größe von 10 mm × 10 mm × 60 mm für den Kerbschlagversuch erzielt. Der geschlagene Querschnitt betrug 7 mm × 10 mm, die Prüftemperatur + 20°.

Mit steigendem Phosphorgehalt nahm die Kerbschlagzähigkeit bis zu 0,2% P nur wenig,

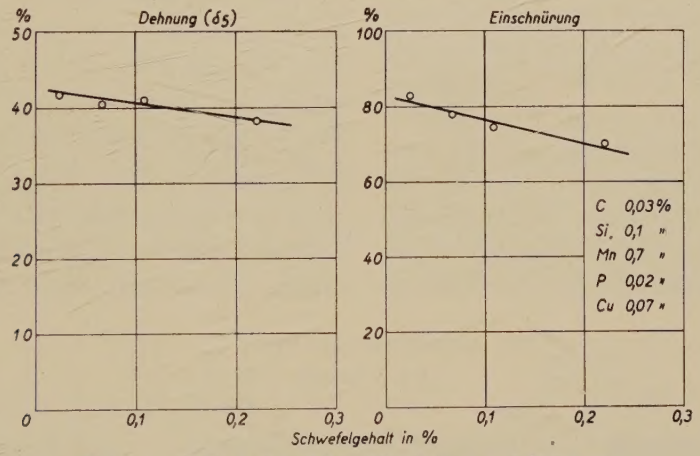


Abb. 4. Einfluß des Schwefelgehaltes auf Dehnung und Einschnürung.

Mit der Zunahme der Festigkeit war ein Abfall der Werte für Dehnung und Einschnürung verbunden, der jedoch bis zu 0,2% Phosphor nur unbedeutend war und erst oberhalb 0,3% deutlich wurde (Abb. 3). Mit steigendem Schwefelgehalt gingen die Werte für Dehnung und Einschnürung — allerdings nur in geringerem Maß — zurück (Abb. 4). Kupfer bewirkte keine Änderung.

Die Kerbschlagproben hatten eine Größe von 10 mm × 10 mm × 60 mm. Für die Versuche in gealtertem Zustand wurden Proben in Größe von 10 mm × 11 mm × 60 mm her-

darüber hinaus jedoch schnell ab (Abb. 5). Bei

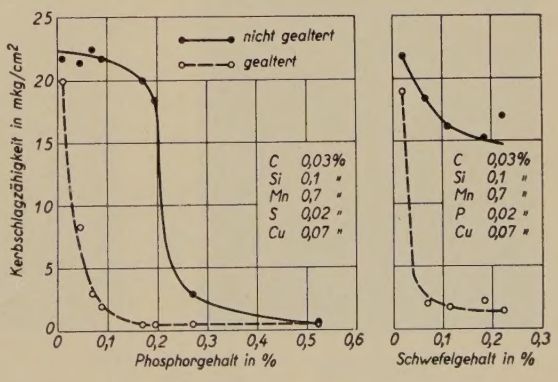


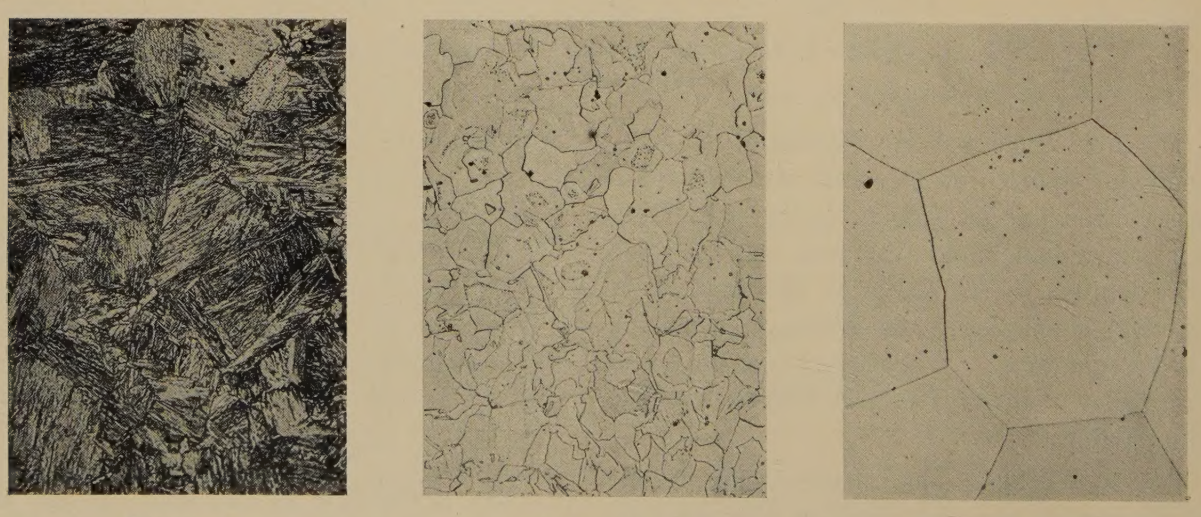
Abb. 5. Einfluß des Schwefel- und Phosphorgehaltes auf die Kerbschlagzähigkeit.

künstlich gealtertem Werkstoff hatten schon geringe Phosphorgehalte Sprödigkeit zur Folge. Da der Sauerstoffgehalt des Stahls bekanntlich die Kerbschlagzähigkeit in gealtertem Zustand in erster Linie beeinflußt, ist es naheliegend, anzunehmen, daß die beobachtete Sprödigkeit auf unvollständiger Desoxydation beruht. Die Menge des Sauerstoffs im Stahl ist in hohem Maß von seiner Herstellungsart abhängig; es ist daher zu erwarten, daß die Kerbschlagzähigkeit gealterter Stähle bei handelsüblichen Werkstoffen ganz andere absolute Werte ergeben kann, wenn auch die Tendenz des Kurvenverlaufs dieselbe bleibt. Eine Erhöhung des Schwefelgehaltes bewirkte ebenfalls eine Verringerung der Kerbschlagzähigkeit (Abb. 5), während sich ein Einfluß des Kupfers nicht feststellen ließ.

In Übereinstimmung mit den Arbeiten von H. S. Rawdon[28]) und J. E. Stead[24]) ergibt sich zusammenfassend, daß Schwefel bis auf das Nachlassen der Kerbschlagzähigkeit bei höherem Gehalt keine wesentliche Änderung der technologischen Eigenschaften eines Stahls bewirkt. Die festgestellten Änderungen durch den Phosphorgehalt decken sich im wesentlichen mit den von H. S. Rawdon[28]), E. d'Amico[29]) und J. S. Unger[30]) erhaltenen Ergebnissen, sowie denen, die A. Ristow[33]) auf Grund der Großzahlforschung an den verschiedensten Werkstoffen erhielt. Bis auf die Stähle mit über 0,2% Phosphor erwiesen sich alle untersuchten Stähle als praktisch brauchbar, vorausgesetzt allerdings, daß der Kohlenstoffgehalt niedrig gewählt wurde[31, 32]). Die handelsüblichen Stähle kann man jedoch mit diesen Betrachtungen nicht in Verbindung bringen, da ihre Gehalte an Schwefel und Phosphor zu niedrig sind, um die technologischen Eigenschaften des Werkstoffs zu beeinflussen, wie auch aus den Kurven hervorgeht. Da jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, gerade die Stähle mit den hohen Phosphorgehalten eine besonders geringe Rostneigung haben, ist es von besonderem Interesse, auch sie technologisch nutzbar zu machen. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Zugabe von weiteren Elementen wie Zirkon oder Chrom, die die Sprödigkeit aufheben. Es hätte den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten, auf diesem Gebiet eigene Untersuchungen anzustellen; die Arbeiten von A. L. Feild[34]) und C. H. Lorig und D. E. Krause[35]) eröffnen hier neue Wege. Eine andere Möglichkeit besteht in einer vergütenden Wärmebehandlung dieser Stähle. Dies soll im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Metallographische Untersuchungen.

Der Phosphor ist bis zu 1,7% als Fe_3P im Ferrit löslich[36]). Oberhoffer und Esser[37]) sowie J. L. Houghton[38]) haben gezeigt, daß das System Eisen-Phosphor ein geschlossenes γ- und $\alpha+\gamma$-Feld hat, dessen Ausdehnung jedoch in beiden Arbeiten sehr verschieden angegeben wird. Zur Klärung dieser einander widersprechenden Ergebnisse wurden eigene Untersuchungen angestellt. Während



Ätzmittel: alkohol. HNO_3. Abschrecktemperatur: 1300°.

Abb. 6. Abschreckgefüge phosphorhaltiger Stähle.

ihrer Durchführung erschien eine Arbeit von C. H. Lorig und D. E. Krause[35]), die im wesentlichen die von Oberhoffer und Esser gefundenen Werte bestätigt.

Die eigenen Versuche über diese Frage wurden folgendermaßen ausgeführt: Die Stähle wurden auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, mindestens 15 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten und dann in Wasser abgeschreckt. Darauf wurden sie geschliffen, poliert, mit alkoholischer Salpetersäure geätzt und die Gefügeart mikroskopisch bestimmt. Abb. 6 zeigt je ein typisches Abschreckgefüge phosphorhaltiger Stähle aus dem γ-Gebiet, aus dem $\alpha + \gamma$-Gebiet mit den Hofbildungen innerhalb der einzelnen Körner, die den Gefügen dieser Art eigentümlich sind, sowie aus dem α-Gebiet.

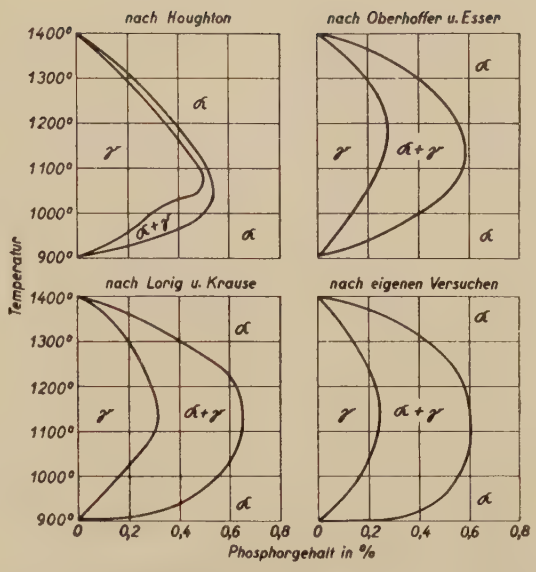


Abb. 8. Die Ausdehnung des γ-Feldes nach verschiedenen Untersuchungen.

Abb. 7 zeigt das γ- und $\alpha + \gamma$-Feld bei den Stählen mit den geringsten Gehalten an Mangan (0,1%) und Kupfer (0,07%). Der Verlauf der $\alpha/\alpha + \gamma$-Umwandlungslinie konnte im Bereich höherer Phosphorgehalte wegen des Fehlens geeigneter Stähle nicht genau bestimmt werden. Es wurde daher für dieses Gebiet der gleiche Verlauf angenommen, wie er sich aus den Abb. 9 und 10 ergibt. Abb. 8 zeigt das gleiche Bild neben den von den genannten Autoren aufgestellten Schaubildern. Danach ist der Umfang des γ- und $\alpha + \gamma$-Feldes nach Oberhoffer und Esser, C. H. Lorig und D. E. Krause sowie nach der vorliegenden Arbeit nahezu der gleiche und dürfte damit den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Abb. 9 und 10 zeigen den Verlauf des γ- und $\alpha + \gamma$-Feldes bei Stählen mit höherem Mangan- sowie höherem Mangan- und Kupfergehalt. Die Kurven verlaufen ähnlich, nur ist das $\alpha+\gamma$-Feld in beiden Fällen nach niedrigeren Temperaturen hin weiter ausgedehnt, was nach der bekannten Eigenschaft von Mangan und Kupfer, den A_1-Punkt zu erniedrigen[39]), zu erwarten war.

Abb. 11 zeigt eine Reihe von Gefügebildern der untersuchten Stähle (normalgeglüht). Die phosphorfreien Werkstoffe besitzen ein normales ferritisches Gefüge, während die phosphorhaltigen das für dieses Element typische grobe

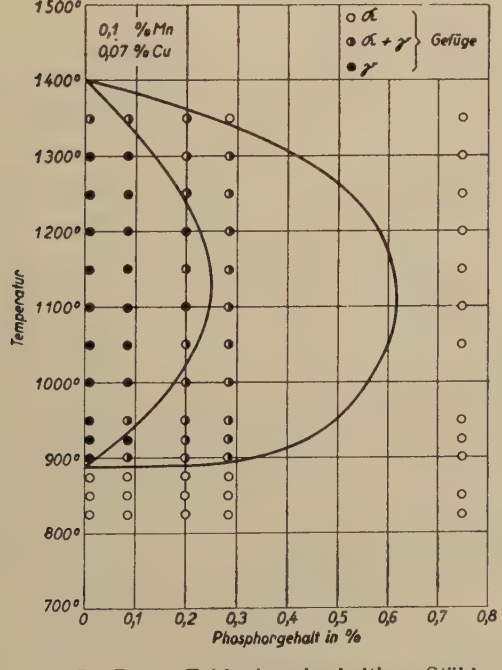


Abb. 7. Das γ-Feld phosphorhaltiger Stähle.

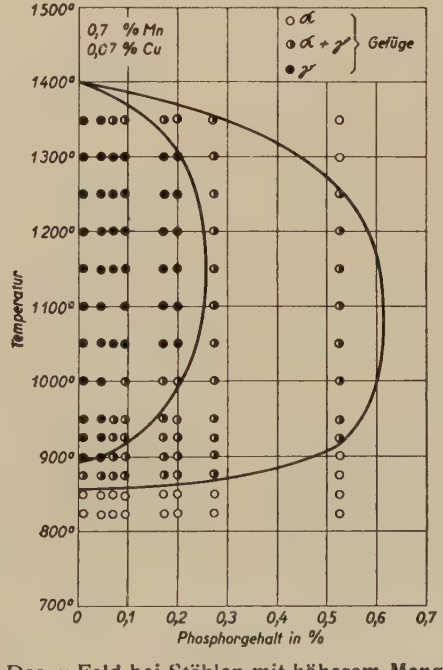


Abb. 9. Das γ-Feld bei Stählen mit höherem Mangangehalt.

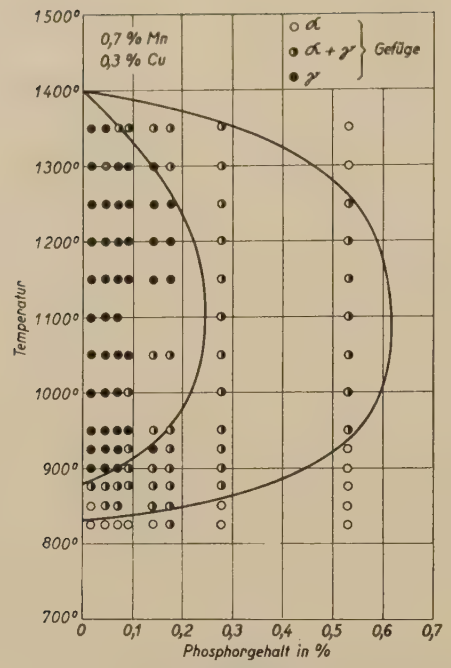


Abb. 10. Das γ-Feld bei Stählen mit höherem Mangan- und Kupfergehalt.

Korn und Wasserzeichengefüge erkennen lassen. Der Schwefel, der sich als FeS und MnS zwischen den Korngrenzen ablagert, ist im Gefügebild nicht zu erkennen. Man kann ihn jedoch durch den Baumann-Abdruck nachweisen, der darauf beruht, daß die Stahloberfläche in saurer Lösung mit der Schicht einer photographischen Platte in Berührung gebracht wird, wobei der als Schwefelwasserstoff in Lösung gehende Schwefel das Halogensilber reduziert, sodaß nach dem Entwickeln und Fixieren die Platte geschwärzt erscheint[40]). Allerdings läßt sich auf diese Weise nur die Konzentration des Schwefels nachweisen, nicht jedoch, in welcher Form er vorliegt. In Abb. 11 befindet sich über jedem Gefügebild der dazu gehörige Schwefelabdruck.

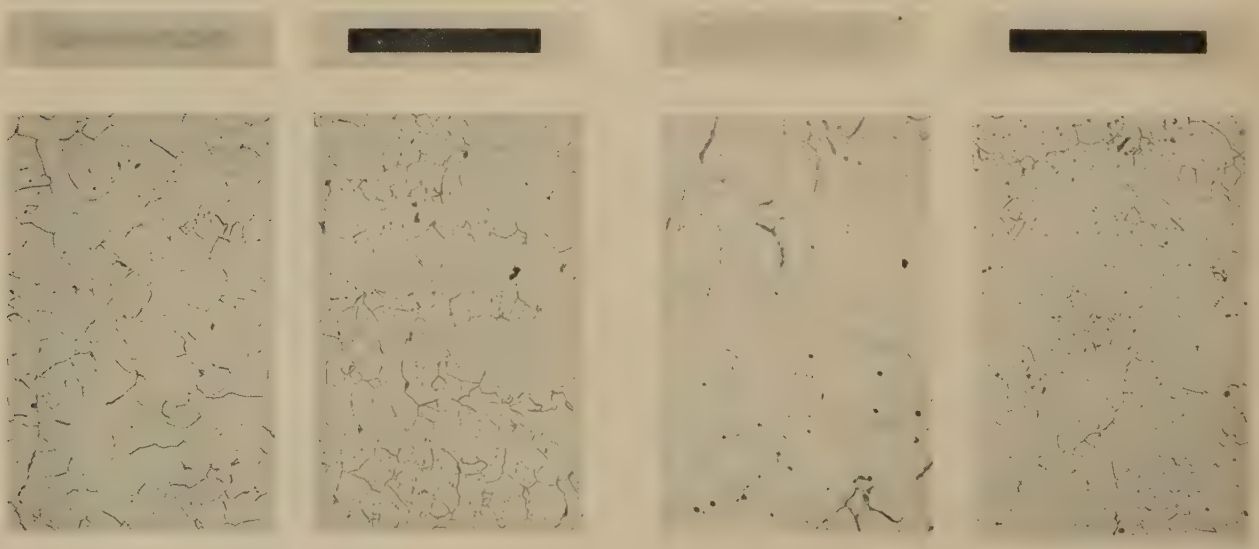
Die Gefügeuntersuchungen zeigen, daß es möglich ist, Stählen mit Phosphorgehalten bis zu 0,25% durch Erhitzen auf 1000 bis 1100° und nachfolgendes Abschrecken ein reines γ-, Stählen bis zu 0,6% P ein $\alpha + \gamma$-Gefüge zu geben und damit die technologischen Eigenschaften weitgehend zu verändern. So zeigte sich auch, daß die Stähle mit 0,5% Phosphor bei Schmiedetemperaturen ihre Sprödigkeit verloren hatten und ohne Schwierigkeit geschmiedet werden konnten.

Durchführung der Korrosionsversuche.

Vorbereitung und Allgemeines.

Die Proben für die Korrosionsversuche wurden als Plättchen von 40 mm × 30 mm × 4 mm Größe längs aus den geschmiedeten Knüppeln geschnitten. Die Oberflächen wurden auf 00 geschmirgelt und mit Benzol und Methylalkohol entfettet. Eine Schmalseite, die die Bezeichnung trug, war mit Picein abgedeckt. Die Proben hatten 8 mm vom oberen Rand entfernt eine Bohrung von 6 mm Durchmesser und waren in Wasser mit Glashaken, an der Luft mit Schnüren aufgehängt. Als Maß des Angriffs wurde der Gewichtsverlust gewählt. Die Korrosionsuntersuchungen umfaßten Versuche in Land- und Industrieluft (rauchgasfreie und

Vergrößerung: Gefügebilder = 100 ×, Baumannabdrücke 1 ×



0,02% P, 0,02% S, 0,07% Cu 0,02% P, 0,18% S, 0,07% Cu 0,5% P, 0,02% S, 0,07% Cu 0,5% P, 0,18% S, 0,07% Cu

Ätzung: alkohol. HNO_3

Abb. 11. Gefügebilder und Baumannabdrücke einiger Stähle im normalgeglühten Zustand.

rauchgashaltige Atmosphäre), ferner Versuche in Leitungs- und künstlichem Seewasser, wobei die Proben teils dauernd eingetaucht, teils wechselgetaucht (an 5 Tagen der Woche je 7 Stunden in der Flüssigkeit, die übrige Zeit an der Luft) waren. Dazu kamen eine Reihe weiterer Versuche bei Wechseltauchung in verdünnten Salzlösungen sowie Säurelöslichkeitsversuche. Bei der Korrosion in Flüssigkeiten hingen die Proben in einzelnen Gläsern. Für die Untersuchungen in Leitungs- und künstlichem Seewasser wurden Gläser von 100 mm Durchmesser, 210 mm Höhe und 1,6 l Inhalt, für alle anderen Versuche solche von 80 mm Durchmesser, 160 mm Höhe und 0,6 l Inhalt verwendet. Die Proben hingen stets in halber Höhe der Flüssigkeitssäule. Zur Bestimmung der Säurelöslichkeit befanden sich die Proben von 30 mm × 30 mm × 4 mm in völlig mit Salzsäure (Dichte 1,11) gefüllten Gefäßen. Der entwickelte Wasserstoff wurde in einer Bürette aufgefangen und nach einstündiger Versuchsdauer gemessen. Bei den Stählen mit hoher Säurelöslichkeit entwickelte sich jedoch in dieser Zeit mehr Wasserstoff, als die Bürette faßte; in diesen Fällen wurden die Versuche nach kürzeren Zeiten abgebrochen und die Werte auf eine Versuchsdauer von einer Stunde umgerechnet. Dazu wurden bei allen Säurelöslichkeitsversuchen die Gewichtsverluste bestimmt. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse stimmten gut überein. Der Korrosionsverlauf wurde, ausgenommen bei den Säurelöslichkeitsversuchen, über einen Zeitraum von 9 bzw. 10 Monaten verfolgt. Da erfahrungsgemäß Korrosionsversuche nur über sehr lange Zeiträume wirklich zuverlässige Ergebnisse gewährleisten, bilden die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse nur einen vorläufigen Abschluß der Arbeit, zu deren Bestätigung weitere Proben unter denselben Bedingungen über mehrere Jahre untersucht werden. Den genauen Versuchsplan zeigt Tafel 2.

Tafel 2.

Plan der Korrosionsversuche.

Versuche an der Atmosphäre
1. in Landluft (Wickede/Ruhr)
   Versuchszeiten: 5 und 10 Monate
2. in Industrieluft (Dortmund)
   Versuchszeiten: 5 und 10 Monate

Versuche in Wässern
1. in Leitungswasser
   a) Wechselgetaucht*)
      Versuchszeiten: 3, 6 und 9 Monate
   b) dauernd getaucht
      Versuchszeiten: 3, 6 und 9 Monate
2. in künstlichem Seewasser
   a) wechselgetaucht*)
      Versuchszeiten: 3, 6 und 9 Monate
   b) dauernd getaucht
      Versuchszeiten: 3, 6 und 9 Monate

Versuche in Säuren
in Salzsäure (spez. Gewicht 1,11)
Versuchszeit: 1 Stunde**)

*) Bei der Wechseltauchung wurden die Stähle an 5 Tagen der Woche je 7 Stunden in Wasser getaucht und waren die übrige Zeit an der Luft.

**) Bei einzelnen Werkstoffen mit besonders hoher Säurelöslichkeit mußte die Versuchszeit gekürzt werden.

Die nach verschiedenen Versuchszeiten erhaltenen Ergebnisse waren bei gleichen Angriffsbedingungen gleichartig. Mit fortschreitender Versuchsdauer wurden die Unterschiede zwischen den einzelnen Werkstoffen jedoch deutlicher; die im folgenden mitgeteilten Werte stammen daher durchweg aus den längsten Zeiten der einzelnen Versuche, es sind jeweils Mittelwerte aus 2 Proben. Die Streuung zwischen den Parallelwerten betrug bis zu 10%.

Die Zunahme der Korrosion mit der Zeit war von der Art des Angriffs abhängig. Bei den dauernd in Wasser eingetauchten Stählen schritt die Korrosion mit der Zeit gleichmäßig fort, dagegen nahm sie bei den Versuchen an der Atmosphäre und bei den Wechseltauchversuchen mit zunehmender Versuchsdauer ab. Da jedoch F. Eisenstecken[41]) und G. Schikorr[42]) gezeigt haben, in welch hohem Maß der Angriff von den durch die Jahreszeit bedingten Schwankungen von Temperatur und Feuchtigkeit der Luft abhängt, ist es zweifelhaft, ob die Abnahme der Rostgeschwindigkeit auf äußere Umstände zurückzuführen ist oder ob sich die Rostneigung der Stähle durch Schutzschichtenbildung oder aus anderen Gründen verringert hat. Deshalb wurde davon abgesehen, Korrosions-Zeitkurven, die nur über sehr lange Versuchsdauern ein zuverlässiges Bild des Korrosionsverlaufes geben können, in diese Arbeit aufzunehmen.

Ergebnisse.

Korrosion an der Atmosphäre.

Abb. 12 zeigt den Einfluß des Schwefels auf das Rosten an der Luft. Zunächst ist augenfällig, daß in der rauchgashaltigen Industrieluft der Angriff allgemein bedeutend stärker ist als in Landluft. Ferner zeigt sich, daß der Schwefel

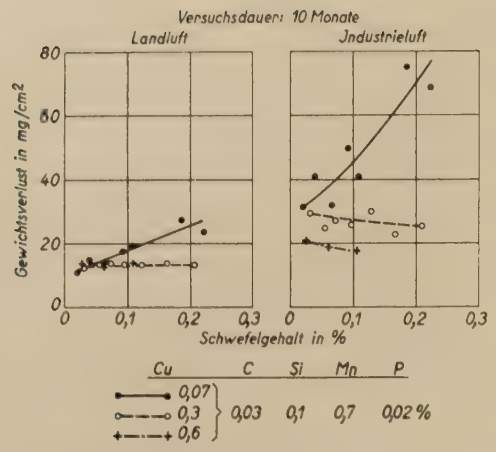


Abb. 12. Einfluß des Schwefel- und Kupfergehaltes auf die Korrosion an der Atmosphäre.

die Rostneigung des Stahles, besonders in Industrieluft, erheblich vergrößert. Betrachtet man das Verhältnis der Gewichtsverluste des schwefelärmsten Stahls einerseits und eines hochschwefelhaltigen — z. B. 0,2% Schwefel enthaltenden — Werkstoffes andererseits, so sieht man, daß dieses Verhältnis in Industrie- und Landluft das gleiche — bei dem angeführten Beispiel etwa 1 : 2 — ist, demnach also gleiche Schwefelzusätze in beiden Fällen die Korrosion in gleich starkem Ausmaß beschleunigen. Ferner zeigt sich, wie schon D. M. Buck[10, 11]) nachwies, daß die Zugabe von Kupfer diese Wirkung des Schwefels völlig zu unterbinden vermag, und zwar genügen 0,3% Kupfer auch für die höchsten Schwefelgehalte von 0,2%. Wird der Kupfergehalt auf 0,6% erhöht, so verringert sich die Korrosion entgegengesetzt der herrschenden Auffassung noch weiter, wenigstens in Industrieluft, während in Landluft wegen des geringen Angriffs (kurze Versuchsdauern) eine Erhöhung des Kupfergehaltes einstweilen noch keine Wirkung zeigte.

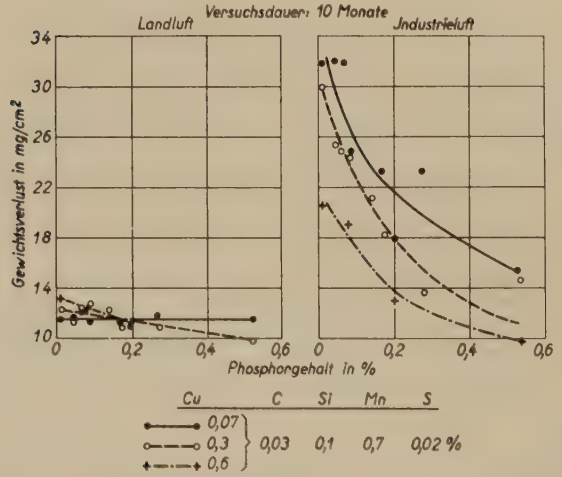


Abb. 13. Einfluß des Phosphor- und Kupfergehaltes auf die Korrosion an der Atmosphäre.

In Abb. 13 ist die Korrosion in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt dargestellt. In Landluft wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch höhere Phosphorgehalte nicht beeinflußt, in stark angreifender Atmosphäre dagegen zeigen die phosphorhaltigen Stähle eine deutlich verringerte Rostneigung. Der Gewichtsverlust der Stähle mit 0,5% Phosphor betrug unter diesen Bedingungen nur etwa die Hälfte des phosphorfreien Werkstoffes. Durch Zusatz von Kupfer wird diese Wirkung in Industrieluft noch beträchtlich gesteigert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von V. V. Kendall und E. S. Taylerson[19]) und K. Daeves[20]). Eine Erhöhung des Kupfergehaltes von 0,3 auf 0,6% bewirkte auch in Verbindung mit Phosphor eine weitere Verringerung der Korrosion.

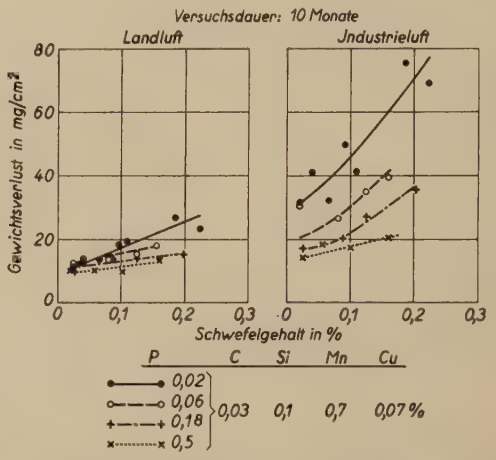


Abb. 14. Einfluß des Schwefel- und Phosphorgehaltes auf die Korrosion an der Atmosphäre.

Abb. 14 zeigt die Wechselwirkung zwischen Schwefel und Phosphor. Der letztere wirkt in der gleichen Weise wie Kupfer; auch hier liegen — ebenfalls nur in Industrieatmosphäre — die Gewichtsverluste der hochphosphorhaltigen Stähle wesentlich unter denen des schwefel- und phosphorfreien Werkstoffs.

Besonders deutlich zeigt dies das Raumdiagramm in Abb. 15. Auf den horizontalen Achsen ist der Phosphor- und Schwefelgehalt abgetragen, der Gewichtsverlust wird durch die Höhe dargestellt. Der Unterschied im Volumen der beiden Körper läßt die stärkere Korrosion in Industrieluft besonders in Erscheinung treten, ebenso werden bei dieser Beanspruchung die Einflüsse von Phosphor und Schwefel deutlich erkennbar. Im phosphorarmen Bereich erreichen die Gewichtsverluste mit zunehmendem Schwefelgehalt einen ausgeprägten Höchstwert, der indessen durch Phosphor auf den Wert des schwefel- und phosphorärmsten Werkstoffs und — bei genügend hohem Phosphorgehalt — noch

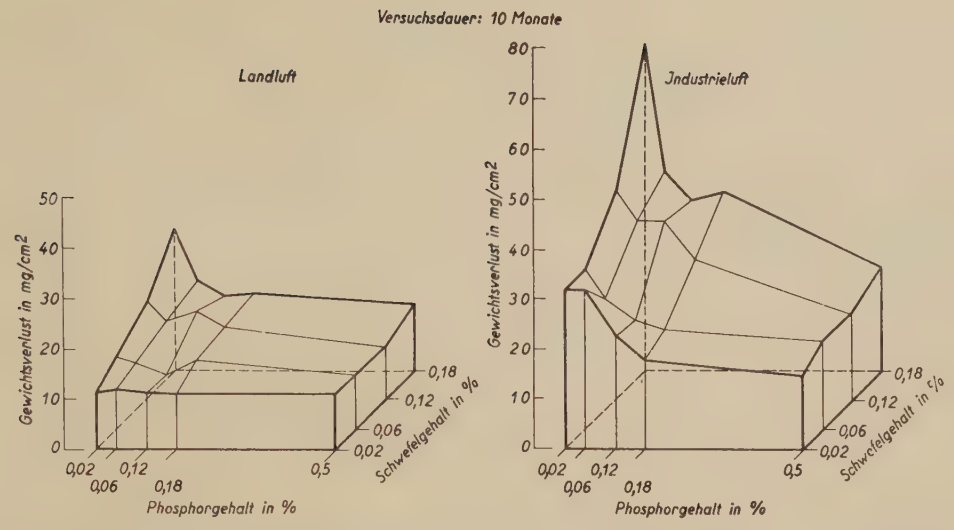


Abb. 15. Einfluß des Schwefel- und Phosphorgehaltes auf die Korrosion an der Atmosphäre.

unter diesen Wert gesenkt wird. Dasselbe zeigt sich im Bereich der schwefelarmen Stähle. Hier kann der Einfluß des Phosphors voll zur Geltung kommen und bewirkt mit steigendem Phosphorgehalt eine stetige Verringerung des Gewichtsverlustes (bis zu 50% des reinen Stahls). In Landluft ist die Wirkung des Schwefels, wenn auch weniger ausgeprägt, die gleiche. Ein Zusatz von Phosphor ist auch hier imstande, den Einfluß des Schwefels zu unterbinden, darüber hinaus vermag er aber — wenigstens nach dieser Versuchsdauer — keine zusätzliche Verminderung des Angriffs herbeizuführen.

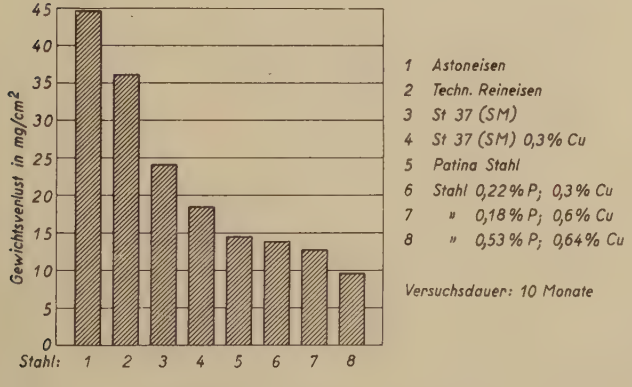


Abb. 16. Vergleichende Korrosionsversuche mit verschiedenen Stählen in Industrieluft.

Abb. 16 zeigt die Gewichtsverluste einer Reihe von Gebrauchsstählen im Vergleich zu den untersuchten Stählen in Industrieluft. Es ist interessant, daß das amerikanische Astoneisen trotz seines verhältnismäßig hohen Phosphorgehaltes (0,112%) am stärksten rostet. Da dieser Werkstoff infolge seiner Herstellung gegenüber allen anderen Flußeisensorten einen völlig anderen Aufbau zeigt, ist ein Vergleich mit den anderen Stählen nicht gut möglich. Es ist wahrscheinlich, daß die andersartige Verteilung des Phosphors in diesem Material zu völlig verschiedener Beeinflussung der Korrosion geführt hat. Während bei den selbst erschmolzenen Stählen der Phosphor völlig gelöst war, wies das Astoneisen Schlackeneinschlüsse auf, die sogar mit bloßen Augen sichtbar waren. Jedenfalls zwingt diese Beobachtung zu der Einschränkung, daß der bei den Versuchsschmelzen beobachtete günstige Einfluß des Phosphors nur für den Fall gilt, daß das Fe_3P völlig gelöst ist. Ferner vermag ein Zusatz von Kupfer nach Abb. 16 bei handelsüblichen Stählen die Korrosion unter diesen Bedingungen erheblich zu verringern (Stahl 3 und 4), weiterhin bewirkt auch eine Erhöhung sowohl des Phosphor- als auch des Kupfergehaltes gegenüber dem besten der Gebrauchsstähle (Stahl 5) eine weitere Verringerung der Rostneigung.

Korrosion bei Dauertauchung.

Die Versuche, bei denen die Stähle dauernd in Wasser eingetaucht waren, zeigten nach 3 und 6 Monaten Versuchsdauer weder erkennbare Unterschiede zwischen den einzelnen Werkstoffen noch zwischen der Einwirkung von Leitungs- und künstlichem Seewasser. Erst nach 9 Monaten ließ sich eine gewisse Gesetzmäßigkeit erkennen. Wenn auch die Unterschiede in den Gewichtsverlusten der verschiedenen Stähle noch gering waren, so zeigt Abb. 17 doch deutlich, daß alle Stähle, die nur den Normalgehalt an Phosphor besitzen, stärker rosten als die Stähle mit höherem Phosphorgehalt. Es hatte auch den Anschein, daß sich ein höherer Kupferzusatz bei den phosphorhaltigen Werkstoffen günstig bemerkbar macht. Ein endgültiges Urteil darüber, ob die höher phosphor-,

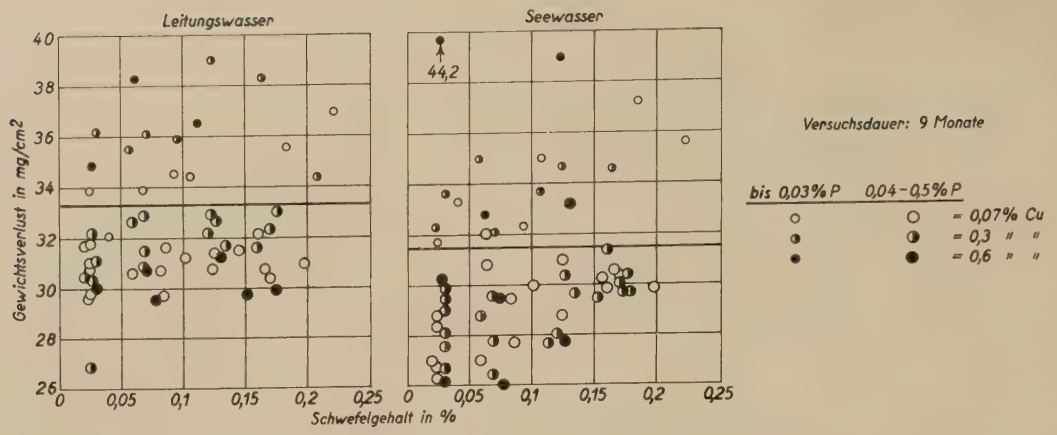


Abb. 17. Dauertauchversuche in verschiedenen Wässern.

sowie phosphor- und kupferhaltigen Stähle unter diesen Bedingungen dem phosphorfreien Stahl hinsichtlich der Rostneigung überlegen sind, kann jedoch nur auf Grund wesentlich längerer Versuche gefällt werden, da bei der im Vergleich zu anderen Beanspruchungen geringen Korrosionsgeschwindigkeit bei Dauertauchung die Unterschiede zwischen den einzelnen Werkstoffen erst nach sehr langer Zeit deutlich werden.

Korrosion bei Wechseltauchung.

Sehr deutliche Unterschiede ergaben dagegen die Wechseltauchversuche, bei denen die Stähle an 5 Tagen der Woche je 7 Stunden in Wasser getaucht wurden und die übrige Zeit an der Luft hingen. Abb. 18 zeigt den

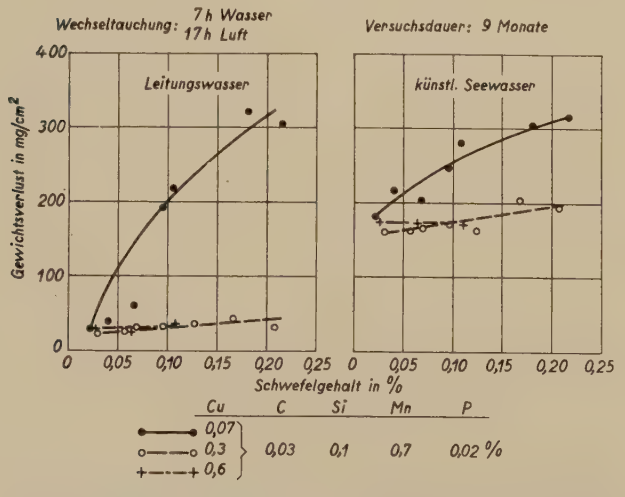


Abb. 18. Einfluß des Schwefel- und Kupfergehaltes auf die Korrosion in verschiedenen Wässern bei Wechseltauchung.

Einfluß des Schwefels bei verschiedenen Kupfergehalten. Die durchschnittlichen Gewichtsverluste lagen in künstlichem Seewasser wesentlich höher als in Leitungswasser. Auch bei diesen Versuchen wurde die Korrosion durch höhere Schwefelgehalte beträchtlich erhöht; in besonders hohem Maß war dies bei der Korrosion in Leitungswasser festzustellen. In gleicher Weise wie beim Rosten an der Atmosphäre wurde der Einfluß des Schwefels durch Zusatz von Kupfer völlig unterbunden, nur ließ sich in keinem Fall eine Verringerung der Rostneigung durch Erhöhen des Kupfergehaltes von 0,3 auf 0,6% feststellen.

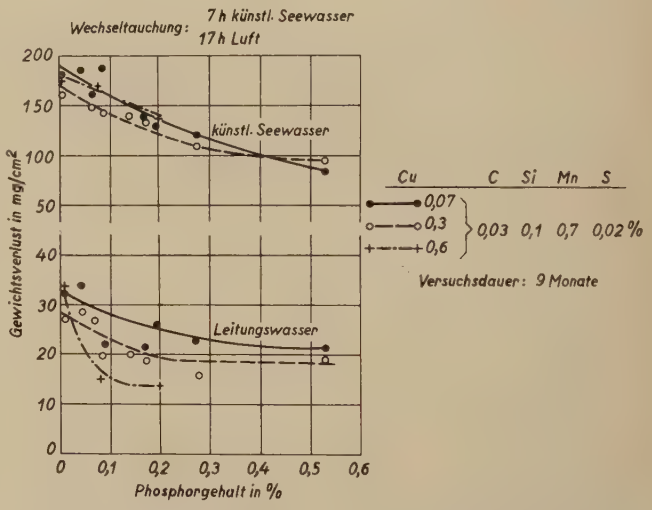


Abb. 19. Einfluß des Phosphor- und Kupfergehaltes auf die Korrosion in verschiedenen Wässern bei Wechseltauchung.

In Abb. 19 ist die Einwirkung des Phosphors bei verschiedenen Kupfergehalten dargestellt. Während eine Erhöhung des Phosphorgehaltes in jedem Fall — in Seewasser allerdings erheblich ausgeprägter — eine Verringerung der Korrosion zur Folge hat, konnte eine wesentliche Verbesserung durch Zusatz von Kupfer nicht festgestellt werden, sie trat hier jedenfalls nicht so deutlich in Erscheinung wie bei den Versuchen in Industrieatmosphäre.

Abb. 20 und 21 zeigen die Wirkung des Schwefels bei verschiedenen Phosphorgehalten als Kurven sowie als Raumdiagramm. Die Einteilung der Diagramme ist die gleiche wie in

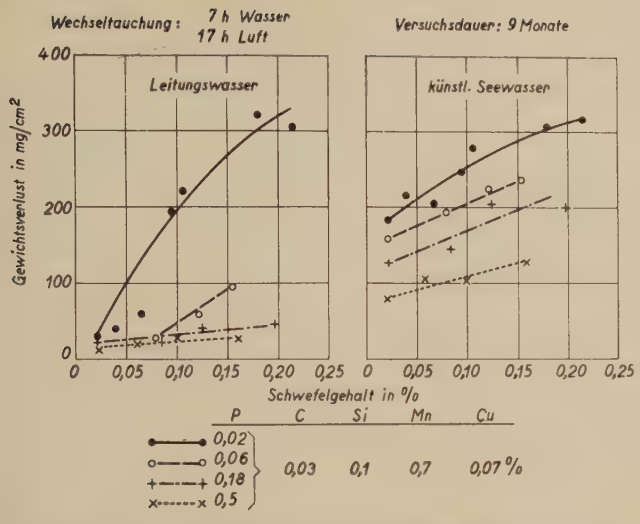


Abb. 20. Einfluß des Schwefel- und Phosphorgehaltes auf die Korrosion in verschiedenen Wässern bei Wechseltauchung.

Abb. 15. Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt eine Reihe von Parallelen. Der Unterschied in der Angriffsfähigkeit der beiden Medien verglichen am Volumen der beiden Figuren ist in Abb. 21 allerdings noch wesentlich hervorstechender. Dies beweist einerseits, daß die Prüfung eines Werkstoffes in Seewasser bei Wechseltauchung eine scharfe Beanspruchung unter Laboratoriumsbedingungen darstellt, andererseits auch, daß Stahl unter natürlichen Beanspruchungen in Seewasser einem außerordentlich starken Angriff ausgesetzt wird. Ferner zeigt sich, analog den Versuchen in Industrie- und Landluft, daß die Wirkung der einzelnen Elemente desto stärker in Erscheinung tritt, je größer die Beanspruchung an sich ist. In Leitungswasser läßt sich lediglich die Einwirkung des Schwefels, allerdings in außergewöhnlich starkem Ausmaß, feststellen, denn die Gewichtsverluste der Stähle mit den höchsten Schwefelgehalten liegen sogar höher als die entsprechenden in dem sonst wesentlich stärker angreifenden Seewasser. Im vorliegenden Falle ist die durch Schwefel bewirkte Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten weitgehend unabhängig. Die Wirkung des Phosphors, die sich in Leitungswasser — ebenso wie in Landluft — im wesentlichen darauf beschränkt, die Wirkung des Schwefels unschädlich zu machen, wird in Seewasser — ebenso wie in Industrieluft — auch für sich deutlich. Hier wie dort vermögen höhere Phosphorgehalte die Gewichtsverluste bei höheren Schwefelgehalten unter die Werte des phosphor- und schwefelfreien Werkstoffs zu senken; außerdem haben in beiden Fällen die schwefelarmen und phosphorreichen Stähle die geringsten Gewichtsverluste. Ebenso wie bei den Versuchen an der Atmosphäre ist festzustellen, daß sich — innerhalb des Streubereichs der Ergebnisse — gleiche prozentuale Zusätze von Schwefel und Phosphor in ihrer Wirkung aufheben.

In Abb. 22 ist der Gewichtsverlust einiger Gebrauchsstähle sowie einiger Phosphorstähle nach 9-monatiger Wechseltauchung in künstlichem Seewasser dargestellt. Wieder sind die hochphosphorhaltigen Stähle den handelsüblichen Werkstoffen überlegen, wenn auch nicht in demselben Maß wie bei atmosphärischer Korrosion.

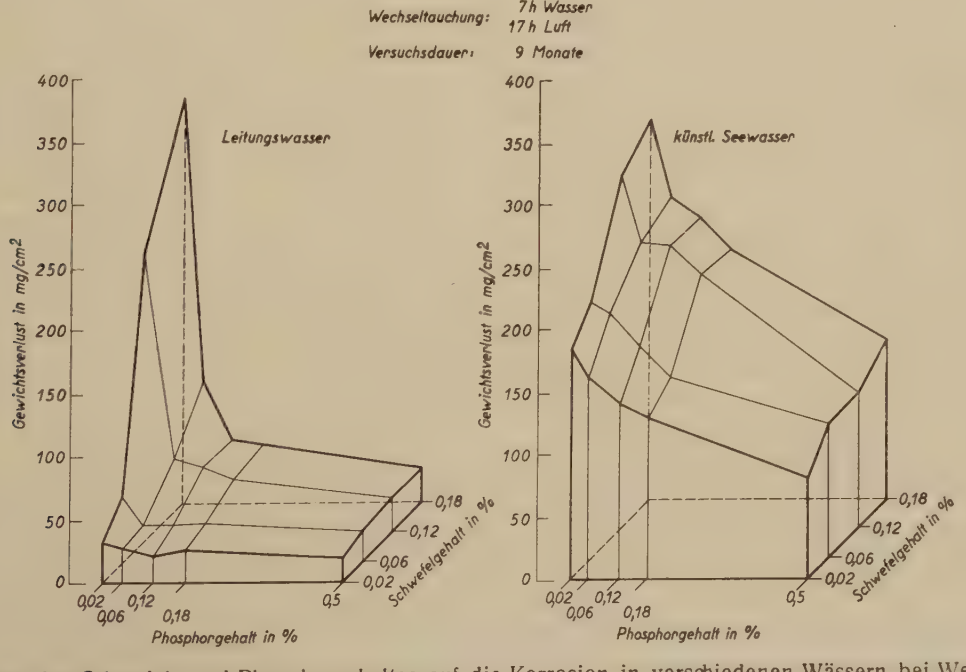


Abb. 21. Einfluß des Schwefel- und Phosphorgehaltes auf die Korrosion in verschiedenen Wässern bei Wechseltauchung.

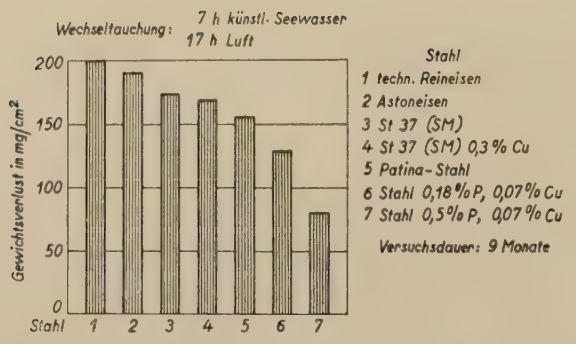


Abb. 22. Vergleichende Rostversuche mit verschiedenen Stählen in künstlichem Seewasser bei Wechseltauchung.

Abb. 23 bringt zum Vergleich die Ergebnisse einiger Wechseltauchversuche in destilliertem Wasser, $MgSO_4$- und $MgCl_2$-Lösung. Es ist deutlich erkennbar, in welch hohem Grad ein Salzgehalt der Lösung die Korrosion zu beschleunigen vermag. Weiter zeigt sich, daß Cl-Ionen im Vergleich zu äquinormalen Mengen von SO_4-Ionen im Stande sind, die Rostgeschwindigkeit des Stahls um mehr als das Doppelte zu vergrößern. Von besonderem Interesse ist jedoch das Verhalten der einzelnen Begleitelemente des Stahls unter diesen Bedingungen. In destilliertem Wasser vergrößert sich die Korrosion bei höheren Schwefelgehalten nur bis zu 0,1%, darüber hinaus nicht mehr. Zusätze von Kupfer und Phosphor machen zwar diese Wirkung des Schwefels rückgängig, können jedoch darüber hinaus keinen rosthemmenden Einfluß ausüben. Da die Korrosion des Stahls in destilliertem Wasser an sich sehr gering ist, stehen diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit denen, die in Landluft und in Leitungswasser bei Wechseltauchung erhalten wurden. In $MgSO_4$- sowie in $MgCl_2$-Lösung vergrößern hohe Schwefelgehalte in jedem Fall die Rostneigung. In beiden Fällen wird dieser Einfluß durch Zusatz von 0,3% Kupfer aufgehoben. Während indes eine Erhöhung des Kupfergehaltes von 0,3 auf 0,6% in chloridhaltiger Lösung keine weitere Verringerung der Korrosion bewirkt, zeigt sich eine zusätzliche Verminderung des Angriffs in SO_4-haltigem Wasser. Dasselbe läßt sich für phosphorhaltige Stähle feststellen. Der korrosionsbeschleunigende Einfluß des Schwefels wird bei Stählen mit hohem Phosphorgehalt nicht nur aufgehoben, sondern sogar sowohl in Cl- und SO_4-haltigen Lösungen gegenüber dem phosphor- und schwefelärmsten Stahl verringert. In Cl-haltigen Elektrolyten ist der Kupfergehalt ohne zusätzlichen Einfluß, während in SO_4-haltigem Wasser ein erhöhter Kupferzusatz eine weitere Verminderung des Gewichtsverlustes bewirkt. Es hat demnach den Anschein, daß sowohl Kupfer als auch Phosphor imstande sind, eine durch größere Schwefelgehalte bewirkte Erhöhung der Rostneigung zu unterbinden, daß dagegen Phosphor unter allen Umständen seinen korrosionsverzögernden Einfluß geltend macht, während Kupfer dies nur in den Fällen vermag, in denen der SO_4-Gehalt des Elektrolyten den Cl-Gehalt bedeutend überwiegt.

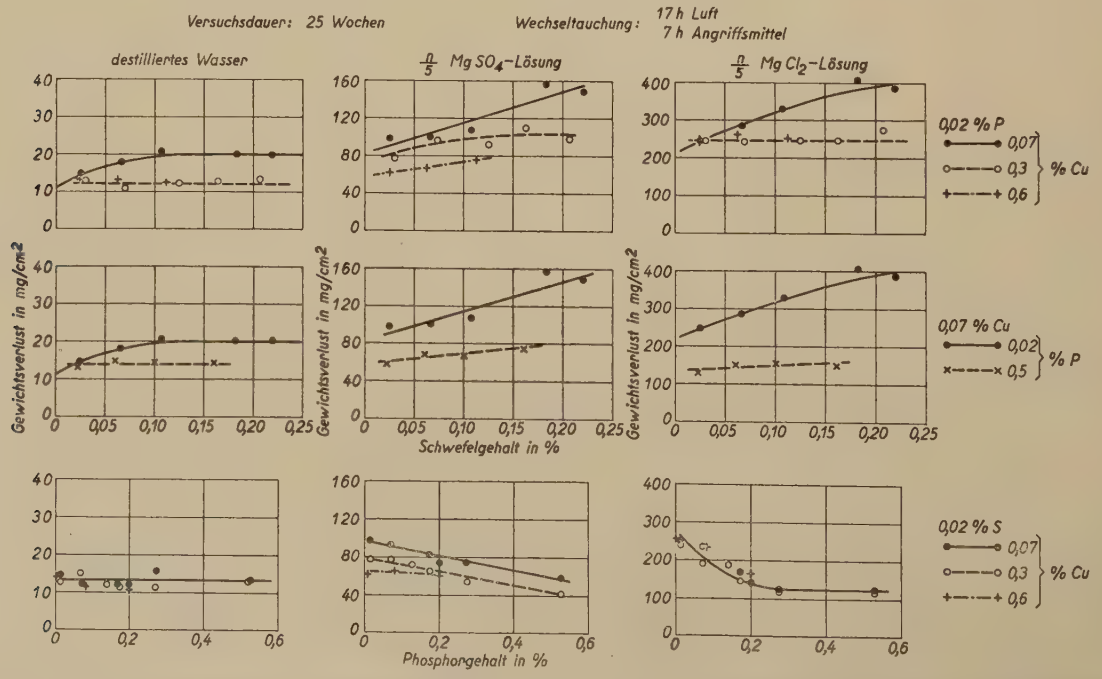


Abb. 23. Einfluß des Schwefel-, Phosphor- und Kupfergehaltes auf die Korrosion in verschiedenen Angriffsmitteln bei Wechseltauchung.

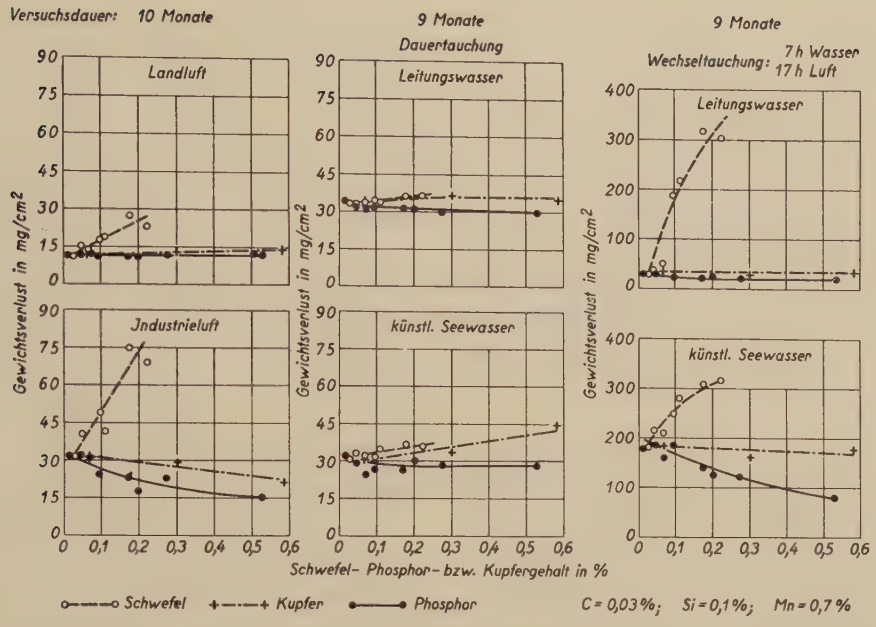


Abb. 24. Einfluß des Schwefel-, Phosphor- und Kupfergehaltes auf die Korrosion in verschiedenen Angriffsmitteln.

In Abb. 24 ist nochmals die Einwirkung von Schwefel, Phosphor und Kupfer, eines jeden Elementes für sich allein, auf die Korrosion unter den im Vorhergehenden beschriebenen Bedingungen zusammengefaßt. In allen untersuchten Fällen ist der korrosionsbeschleunigende Einfluß des Schwefels sowie der rosthemmende des Phosphors grundsätzlich der gleiche, lediglich das Ausmaß der Einwirkung ist je nach den äußeren Bedingungen verschieden. Eine deutliche Einwirkung des Kupfers zeigt sich dagegen einstweilen nur in Industrieluft. Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß grundsätzlich der korrosionsbeschleunigende Einfluß des Schwefels sowie der entgegengesetzte des Phospors und des Kupfers in allen Fällen besteht, daß es jedoch von der Stärke des Angriffs im allgemeinen sowie von der Einwirkung einzelner Ionen im Elektrolyten im besonderen abhängt, in welchem Ausmaß die einzelnen Einflüsse sich durchzusetzen vermögen. Die Gleichartigkeit des Kurvenverlaufs bei den Versuchen in Landluft und den Wechseltauchversuchen in Leitungswasser einerseits, sowie in Industrieluft und künstlichem Seewasser andererseits wird hier nochmals besonders augenfällig.

Zur Allgemeingültigkeit des Wechseltauchversuchs.

Da es zweifelhaft sein konnte, ob dieser Ausführungsart der Wechseltauchversuche mit der willkürlich gewählten Eintauchdauer von 7 Stunden je Tag nicht nur eine sehr beschränkte Beweiskraft zukäme, insbesondere, ob nicht ein anderes Verhältnis von Tauchdauer zu Trocknungszeit völlig andere Ergebnisse zeigen würde, wurde eine weitere Untersuchung nach Art der von F. Eisenstecken[41]) angestellten Versuche zur Klärung dieser Frage durchgeführt. Ein Phosphor und Kupfer enthaltender Stahl und zum Vergleich der handelsübliche Stahl St 37 wurden 1 Minute, 10 Minuten, 1 Stunde usw. bis zu 23 Stunden am Tag, endlich auch dauernd in $\frac{n}{5}$ $MgCl_2$-Lösung getaucht. Abb. 25 zeigt die

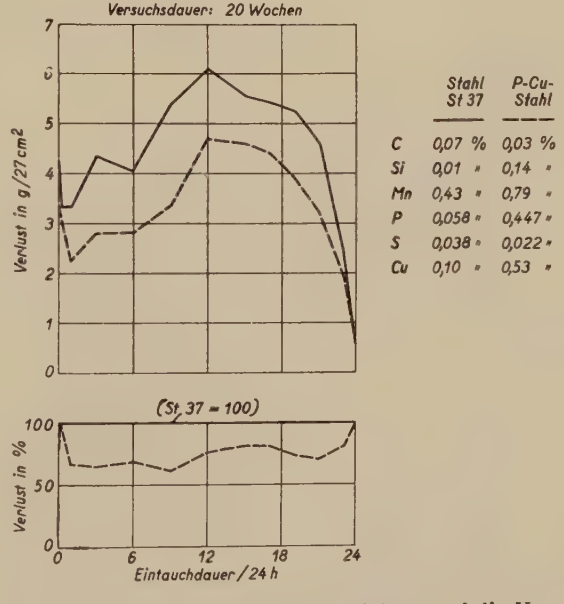


Abb. 25. Einfluß der täglichen Tauchdauer auf die Korrosion verschiedener Stähle.

Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der täglichen Tauchdauer, einmal in absolutem Maß, darunter den Verlust des einen Stahls in % des Verlustes des anderen. Der absolute Verlust ist demnach in hohem Maß von der

Tauchdauer abhängig. Die andere Kurve beweist, daß außer bei den kürzesten Tauchzeiten, bei denen auch der absolute Verlust Unregelmäßigkeiten zeigt, und der längsten, die schon nahe bei der Dauertauchung liegt, das Verhältnis der beiden Gewichtsverluste nahezu das gleiche ist, daß also der Unterschied in der Rostneigung zweier Stähle auch unter recht verschiedenen Bedingungen der Wechseltauchung gleichermaßen zur Geltung kommt. Das Ergebnis weist darauf hin, daß diese Art der Wechselbenetzung, wie sie bei der Beanspruchung des Werkstoffs in der Praxis ähnlich auftritt, wenn z. B. der Stahl den Einwirkungen des Regens oder bei Hafenbauten denen von Ebbe und Flut ausgesetzt ist, auch bei Laboratoriumsversuchen durchaus brauchbare Unterlagen über das praktische Verhalten des Stahles geben kann. Zum mindesten für den vorliegenden Fall hat sich somit gezeigt, daß die Ergebnisse eines Wechseltauchversuchs bei dem ausgewählten Stahl im Vergleich mit Stahl St 37 durch eine Veränderung des Verhältnisses von Tauchdauer zu Trockendauer in weiten Grenzen nicht beeinflußt werden.

Einfluß des Mangans auf die Korrosion.

Da sich unter den Versuchsschmelzen auch eine Reihe mit niedrigerem Mangangehalt befand (siehe den Abschnitt „Die Werkstoffe und ihre Vorbereitung", S. 3) konnte auch festgestellt werden, ob der Unterschied im Mangangehalt auf das Korrosionsverhalten der Stähle von Einfluß war. Abb. 26 zeigt die Korrosion an der Atmosphäre, Abb. 27 in Leitungswasser wechselgetaucht in Abhängigkeit vom Schwefel- bzw. Phosphorgehalt bei Stählen mit 0,1 und 0,7% Mangan. Das Rosten der schwefelarmen Stähle wurde durch Mangan nicht beeinflußt; vor allem konnte zwischen den Gewichtsverlusten phosphorhaltiger Stähle in Abhängigkeit vom Mangangehalt kein Unterschied festgestellt werden. Dagegen zeigte sich, daß bei dem schwefelhaltigen Werkstoff ein höherer Mangangehalt eine wesentlich stärkere Korrosion bewirkte als bei manganarmem Stahl. Im letzteren ist der Schwefel hauptsächlich als Eisensulfid enthalten, während er in den anderen Stählen vorwiegend als Mangansulfid vorliegt. Es ist demnach anzunehmen, daß Mangansulfid in wesentlich höherem Maße die Korrosion zu beschleunigen vermag als Eisensulfid. Zu einem ähnlichen Schluß kamen E. Chyzewski und A. Skapski[43]) auf Grund elektrischer Messungen an künstlich aufgebauten galvanischen Elementen. Für die Praxis ist dies jedoch wegen der niedrigen Schwefelgehalte der Gebrauchsstähle belanglos.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Abb. 28 zeigt das Aussehen verschiedener Stähle nach neunmonatigem Rosten in Seewasser bei Wechseltauchung. Der Schluß liegt nahe, daß die Wirkung der verschiedenen Elemente nur in einer verschiedenen Ausbildung der Rostschichten besteht. Während bei den schwefelhaltigen Stählen die Schicht frühzeitig brüchig wird und abblättert und damit das darunterliegende Metall dem weiteren Angriff freigibt, bilden sich bei den phosphor- und kupferhaltigen Stählen festhaftende Rostschichten aus, die nur schwer vom Stahl entfernt werden können und einen Schutz des Metalles darstellen. Auch bei schwefelfreien Stählen zeigten sich mit zunehmendem Phosphorgehalt noch Unterschiede in der Ausbildung des Rostes, derart, daß die Schicht bei phosphorhal-

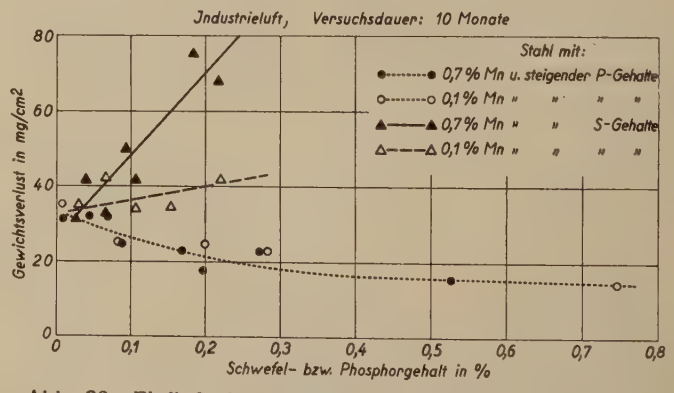


Abb. 26. Einfluß des Mangangehaltes auf die Korrosion an der Atmosphäre.

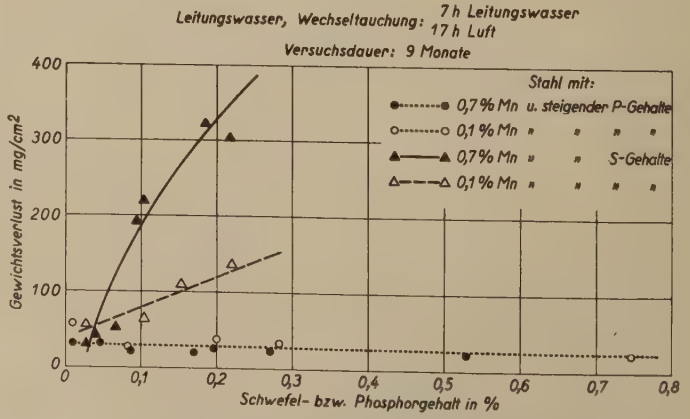


Abb. 27. Einfluß des Mangangehaltes auf die Korrosion in Leitungswasser bei Wechseltauchung.

Versuchsdauer: 9 Monate

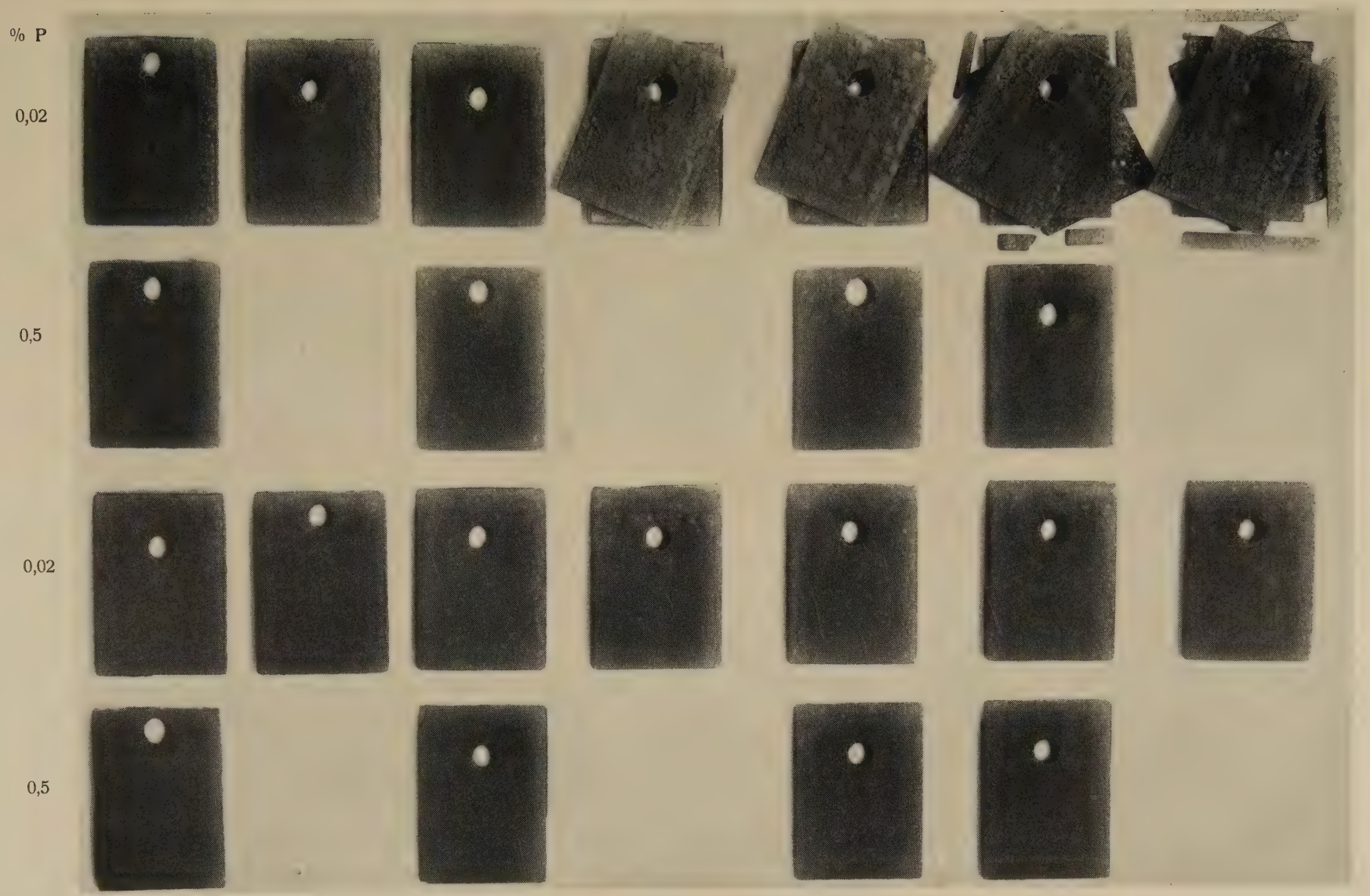


Abb. 28. Einfluß des Schwefel-, Phosphor- und Kupfergehaltes auf die Ausbildung der Rostschichten.

tigem Werkstoff noch glatter ist und fester haftet als beim reinen. Da diese Unterschiede jedoch im Lichtbild nicht deutlich zu erkennen sind, wurde auf ihre Wiedergabe verzichtet.

Weitere Versuche zeigen indes, daß diese Erscheinungen nur sekundärer Natur sein können. Zum mindesten für viele Fälle muß man annehmen, daß primär elektrochemische Einwirkungen die Korrosion bewirken. Um diese sichtbar zu machen, wurden nach Art der Versuche von H. Diegel[18]) Stähle mit und ohne Phosphor-, Schwefel- und Kupferzusätze als galvanische Elemente gekoppelt und der Korrosion in künstlichem Seewasser ausgesetzt.

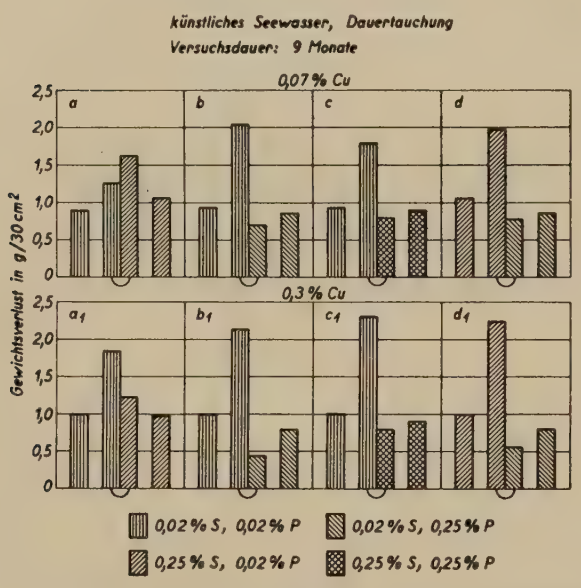


Abb. 29. Elektrochemische Korrosion durch Zusammenschalten verschiedener Stahlsorten.

Abb. 29 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen in zwei Reihenkolonnen mit verschiedenem Kupfergehalt. Man sieht, daß Stähle verschiedener Zusammensetzung ein galvanisches Element bilden, wobei die phosphorhaltigen stets zur Kathode werden (b, c, d, b_1, c_1, d_1). Auffällig ist, daß zwischen dem reinen und dem schwefelhaltigen Werkstoff bei Elementschaltung kein großer Unterschied im Gewichtsverlust besteht, verglichen mit den Unterschieden, die das Korrosionsverhalten dieser Stähle an der Luft oder bei Wechseltauchversuchen aufweist. Dies zeigt sich sowohl bei Koppelung mit einem phosphorhaltigen Stahl (b, d, b_1, d_1) als auch dann, wenn man beide selbst als Element zusammenschaltet (a, a_1). Im Falle a, a_1 haben beide Stähle im Element einen höheren Gewichtsverlust, als wenn jeder für sich rostet. Es ist möglich, daß die bei der Element-Korrosion des schwefelhaltigen Stahls in verstärktem Maße gebildeten Schwefelionen auch den Verlust des reinen Werkstoffs so erhöhen, daß der kathodische Schutz, der eigentlich zu erwarten ist, dadurch überdeckt wird. Allerdings versagt diese Erklärung für die stärkere Korrosion des reinen Werkstoffs bei gekupfertem Stahl (a_1). Auch das elektrochemische Verhalten des phosphorhaltigen Stahls wird durch Zugabe von Schwefel nicht verändert. Es hat somit den Anschein, als ob das Potential eines Stahls durch Zugabe von Phosphor veredelt wird. Der Schwefel dagegen wirkt nicht direkt elektrochemisch korrodierend; seine Wirkung ist auch bei einem solchem „Lokalelementmodell" auf den gleichen Vorgang zurückzuführen, wie bei der Korrosion an der Atmosphäre und in verschiedenen Elektrolyten, wobei nach den Untersuchungen von T. P. Hoar und D. Havenhand[25]) eine Einwirkung der Schwefelionen auf den Anodenvorgang angenommen werden muß.

Man sollte annehmen, daß der kathodische Schutz dem Anodenverlust, d. h. dem nach dem Faraday'schen Gesetz als Folge der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden über den normalen Korrosionsverlust hinaus auftretenden Gewichtsverlust der Anode, proportional ist. Tatsächlich ist der erzielte Schutz bedeutend geringer. Eine Erklärung für diese Abweichung gibt A. Hildebrand[44]). Nach dem Faraday'schen Gesetz läßt sich berechnen, daß der Strom, der in einem solchen, aus verschiedenen Stählen aufgebauten galvanischen Elementen fließen kann, schon beträchtlich ist. Bei der höchsten beobachteten Korrosion (c_1) entspricht der Anodenverlust einer Stromdichte von 7×10^{-16} Ampère/cm²; diese Stromdichte liegt an der oberen Grenze des Reststromgebietes. Kathoden- und Anodenpotential liegen bei diesen Stromdichten bereits soweit auseinander[44]), daß die Möglichkeit gegeben ist, die Korrosionsneigung eines Stahles durch Potentialmessungen am arbeitenden Element, wobei die eine Elektrode ein bekannter Vergleichstahl ist, zu bestimmen.

Änderungen des p_H.

In einer Versuchsreihe, Wechseltauchung in 1%iger NaCl-Lösung (p_H zu Beginn des Versuches 5,57), wurde die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung mit dem Fortschreiten des Rostangriffs verfolgt. Abb. 30 zeigt die p_H-Werte, die sich am Schluß des Versuches in der Lösung eingestellt hatten, daneben die zugehörigen Gewichtsverluste. Eine Erhöhung des Schwefel-

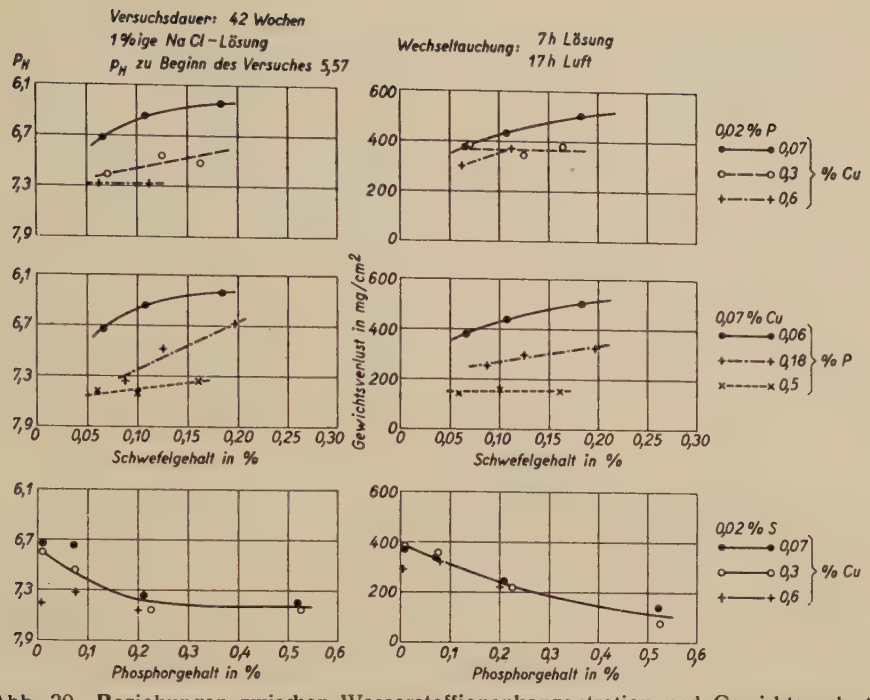


Abb. 30. **Beziehungen zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Gewichtsverlust.**

gehaltes im Stahl hat gegenüber dem reinen Werkstoff eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration und gleichzeitig eine Verstärkung des Angriffs zur Folge, während Phosphor und Kupfer umgekehrt wirken. Die p_H-Veränderungen erscheinen zunächst gering. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß das Entstehen bzw. Verschwinden von H-Ionen, dessen Ursache nur der Rostvorgang sein kann, aus eben diesem Grunde hauptsächlich in der der korrodierenden Metalloberfläche anliegenden Flüssigkeitsschicht stattfindet. In dieser, dem Volumen nach geringen Flüssigkeitsmenge müssen Änderungen in der Wasserstoffionenkonzentration auftreten, die weitaus größer sind als die im gesamten Elektrolyten (etwa 600 cm^3) gemessenen. Eine direkte Messung dieser Vorgänge in der Grenzschicht ist leider experimentell kaum möglich, meßbar ist nur ihre Auswirkung auf das Gesamt-p_H, jedoch auch nur dann, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung an sich gering und die Korrosionsgeschwindigkeit groß ist. So ließ sich eine p_H-Verschiebung nicht feststellen bei dem Rosten in destilliertem Wasser ($p_H \sim 7{,}0$), weil hierbei die Korrosion zu gering ist, und ebensowenig in n/5 Mg SO_4-Lösung ($p_H \sim 5{,}5$) sowie in n/5 $MgCl_2$-Lösung ($p_H \sim 4{,}5$), weil hier bereits die anfängliche Wasserstoffionenkonzentration zu groß ist. Es bleibt noch festzustellen, ob die durch die verschiedenen Legierungselemente hervorgerufenen p_H-Veränderungen lediglich eine nebensächliche Folgeerscheinung der Korrosion sind und ob sie ihrerseits wieder auf die Rostgeschwindigkeit rückwirken können. Ein Einfluß auf die Ausbildung der Rostschichten erscheint z. B. durchaus möglich.

Säurelöslichkeit.

Die früheren Untersuchungen ließen bei der Korrosion in Säuren andere Ergebnisse erwarten als beim Rosten in wässrigen Lösungen. Tatsächlich zeigt Abb. 31, daß in Salzsäure durch Phosphorzusatz die Lösungsgeschwindigkeit des Stahls außerordentlich vergrößert wurde, in Übereinstimmung mit den Versuchen von A. Endo [26]) und P. Bardenheuer und G. Thanheiser [27]). Dagegen stieg die Säure-

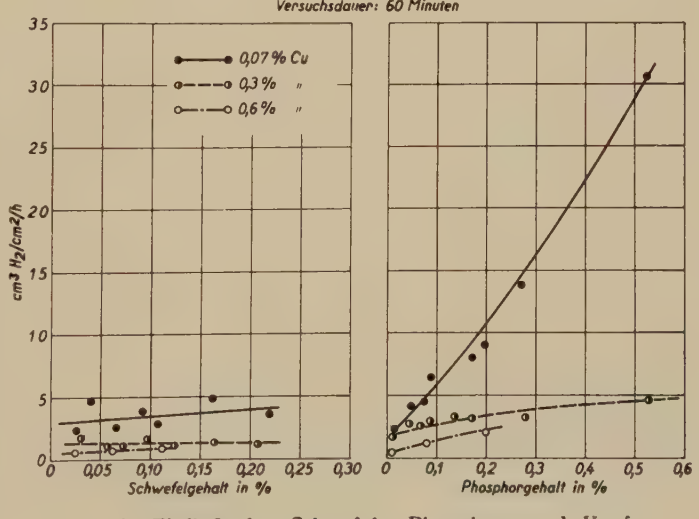


Abb. 31. **Einfluß des Schwefel-, Phosphor- und Kupfergehaltes auf die Säurelöslichkeit.**

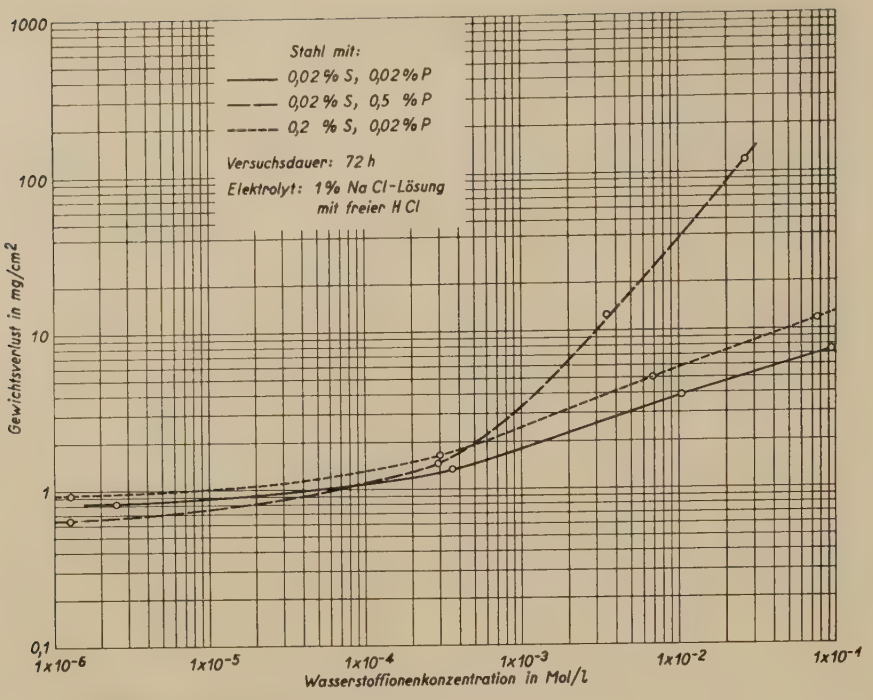


Abb. 32. Abhängigkeit der Korrosion von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

löslichkeit mit zunehmendem Schwefelgehalt nur wenig, entgegen den Beobachtungen von J. E. Stead[24]). In jedem Falle wurde durch Zusatz von Kupfer eine bedeutende Verringerung der Gewichtsverluste erreicht. Der Einfluß des Phosphors bei Säurelöslichkeit verglichen mit der Korrosion an der Atmosphäre bzw. in wässrigen Lösungen zeigt eindeutig die Unmöglichkeit, aus der Säurelöslichkeit auf die Rostneigung unter natürlichen Bedingungen zu schließen.

Zur Klärung der Frage, in welchem p_H-Bereich der Phosphor im Stahl eine Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit bewirkt, wurde eine Reihe von Stählen in 1%iger Kochsalzlösung, der Salzsäure in verschiedenen Mengen zugesetzt wurde, untersucht. In Abb. 32 ist der Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration aufgetragen. Da das p_H der Lösung sich während des Versuches änderte, wurde die aus den Einzelmessungen errechnete Durchschnitts-Wasserstoffionenkonzentration der Darstellung zu Grunde gelegt. Der Übersichtlichkeit wegen wurde das doppelt-logarithmische System gewählt. Schwefelhaltiger Stahl korrodierte sowohl in Säuren als auch im neutralen Bereich stärker als der reine Werkstoff. Der phosphorhaltige Stahl dagegen zeigte in Säuren verstärkten, im neutralen Gebiet dagegen verringerten Angriff. Der Schnittpunkt der Kurven lag bei einer Wasserstoffionenkonzentration von etwa 1×10^{-4}. Das Ergebnis deckt sich mit der Ansicht von F. N. Speller[5]), nach der bei einer Wasserstoffionenkonzentration entsprechend p_H 4 die Grenze liegt zwischen den Bereichen, in denen die Korrosionsgeschwindigkeit einerseits von der Sauerstoffzufuhr zur Kathode, andererseits von der Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs maßgebend beeinflußt wird. Bei dieser Wasserstoffionenkonzentration geht daher das normale Rosten in den mit Säurelöslichkeit bezeichneten Vorgang über.

Zusammenfassung.

Die Arbeit hat im wesentlichen folgendes ergeben: Die bekannte Verminderung der Rostneigung von Stahl durch geringe Kupferzusätze beim Rosten an der Atmosphäre wurde bestätigt; in Industrieluft wurde auch festgestellt, daß eine Erhöhung des Kupfergehaltes von 0,3 auf 0,6% eine weitere Verringerung der Rostneigung zur Folge hat.

Von wesentlicher Bedeutung war die Feststellung, daß ein erhöhter Phosphorgehalt im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Forscher die Korrosion des Werkstoffs sowohl an der Atmosphäre als auch bei Wechseltauchung in Wässern und Salzlösungen erheblich verringert. Die Versuche bei Dauertauchung zeigten, allerdings wesentlich schwächer, dieselbe

Wirkung des Phosphors, jedoch kann ein endgültiges Urteil erst nach bedeutend längeren Versuchsdauern gefällt werden.

Mit höheren Schwefelgehalten trat beim Rosten an der Luft sowie bei Wechseltauchung eine deutliche Verstärkung der Korrosion ein, während sich bei der Dauertauchung keine Abhängigkeit der Rostgeschwindigkeit vom Schwefelgehalt feststellen ließ. Für die Praxis ist diese Feststellung indessen ohne Bedeutung, da die Gebrauchsstähle nur in Ausnahmefällen mehr als 0,04% Schwefel enthalten.

Dazu kommt, daß die Wirkung selbst hoher Schwefelgehalte von 0,2% durch den Zusatz von 0,3% Kupfer völlig unterbunden wurde.

Ebenso vermochte ein Zusatz von Phosphor die korrosionsbeschleunigende Wirkung etwa der gleichen Menge Schwefel unwirksam zu machen. War entweder Schwefel oder Phosphor im Überschuß vorhanden, ergab sich eine Wirkung im Sinne des überschüssigen Elementes.

Ein Kupferzusatz zu Stählen mit höherem Phosphorgehalt bewirkte beim Rosten in Industrieatmosphäre sowie bei Wechseltauchung in verschiedenen Elektrolyten eine zusätzliche Verminderung der Korrosion; in Landluft, bei Dauertauchung und auch bei Wechseltauchung in einigen anderen Angriffsmitteln hatte Kupfer keinen Einfluß.

Die Ausbildung der Rostschichten wurde durch Schwefel, Phosphor und Kupfer stark beeinflußt. Schwefel machte die Schichten locker und brüchig, Phosphor und Kupfer dagegen glatt und fest.

Durch Kupplung verschiedener Stahlsorten zu galvanischen Elementen wurde gezeigt, daß die Wirkung des Phosphors auf die Korrosion elektrochemischer Natur ist. Für Schwefel ließ sich eine solche Feststellung nicht treffen.

Es wurde gezeigt, daß die während des Korrosionsverlaufes im Elektrolyten auftretende Änderung der Wasserstoffionenkonzentration durch den Schwefel-, Phosphor- und Kupfergehalt des Stahls in beträchtlichem Ausmaß beeinflußt wurde.

Die Löslichkeit des Stahls in Säuren wurde durch höhere Schwefelgehalte wenig, durch Phosphor dagegen beträchtlich erhöht. Kupferzusätze allein sowie in Verbindung mit Schwefel und Phosphor verminderten die Säurelöslichkeit.

Durch Korrosionsversuche in Kochsalzlösung mit verschiedenen Gehalten an Säure wurde als Grenze zwischen Korrosion und Säurelöslichkeit eine Wasserstoffionenkonzentration entsprechend $p_H 4$ festgestellt.

Zur Prüfung der praktischen Verwendbarkeit der untersuchten Werkstoffe wurden noch eine Reihe technologischer sowie metallographischer Untersuchungen durchgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr.-Ing. E. H. Schulz meinen besonderen Dank für die Genehmigung zur Durchführung dieser Arbeit im Forschungs-Institut der Kohle- und Eisenforschung in Dortmund auszusprechen. Ferner danke ich Herrn Professor Dr. H. Ley für seine freundliche Bereitwilligkeit zur Besprechung der Arbeit, ebenso Herrn Dr. F. Eisenstecken, Leiter der Abteilung „Allgemeine Chemie" des Forschungs-Institutes, für das rege Interesse und Verständnis, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Dortmund, im Mai 1937. Wolfgang Stinnes.

Schrifttum.

1. G. D. Bengough und F. Wormwell: „The Design, Interpretation & Uses of Standard Corrosion Tests in Salt Solutions & Industrial Waters". Iron Steel Inst., III. Report Corr. Comm. Spec. Report Nr. 8 (1935) S. 163/4.
2. A. M'Cance: „The Corrosion Problem in Steel". Iron Coal Trades Rev. (1936) S. 399/400.
3. E. Heyn und O. Bauer: „ Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen". Mitt. kgl. Materialprüfungsamt 26 (1908) S. 1/104.
4. Whitney: J. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) S. 394.
5. F. N. Speller: „A Study of Corrosion Factors and the Electrochemical Theory". Ind. Engng. Chem. 17 (1935) S. 339.
6. L. Tronstad und J. Sejersted: „The Effect of Sulphur & Phosphorus on the Corrosion of Iron". J. Iron Steel Inst. 127 (1933) S. 425.
7. C. E. Homer: „The Influence of Non-Metallic Inclusions on the Corrosion of Steel". Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. 21 (1932) S. 35/7.
8. R. Stumper: „ Einfluß der Sulfide auf die Korrosion von Eisen". C. R. Acad Sci. Paris 176 (1933) S. 1316.
9. R. B. Mears: „Metallurgical Factors influencing the Probability of Corrosion of Iron & Steel". Iron Steel Inst. III. Report Corr. Comm. Spec. Report Nr. 8 (1935) S. 111/21.
10. D. M. Buck: „The Influence of very low Percentages of Copper in Retarding the Corrosion of Steel". Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 19 (1919) II. S. 224.

11. D. M. Buck: „Some Observations on the Mechanism of the Increased Corrosion Resistance of Steel & Iron Due to small Copper Contents". Trans. Amer. Electrochem. Soc. 39 (1921) S. 109.
12. C. F. Burgess und J. Aston: „Influence of various Elements on the Corrodibility of Iron". Ind. Engng. Chem. 5 (1913) S. 458.
13. O. Bauer: „Rostversuche mit kupferhaltigen Eisenblechen". Stahl u. Eisen 41 (1921) S. 37/45 u. 76/83.
14. K. Daeves: „Naturrostversuche mit gekupfertem Stahl". Stahl u. Eisen 48 (1928) S. 1170/1.
15. C. Carius und E. H. Schulz: „Über den Rostvorgang gekupferter Stahles an der Atmosphäre und in verschiedenen Wässern". Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929) S. 353/8.
16. U. R. Evans: „Die praktischen Korrosionsprobleme". J. Soc. Chem. Ind. 47 I, 55/62.
17. J. N. Friend: „Final Report on the relative Corrodibilities of various Commercial Forms of Iron & Steel". Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. 18 (1929) S. 61/71.
18. H. Diegel: „Das Verhalten einiger Metalle in Seewasser". Stahl u. Eisen 24 (1904) S. 629/39.
19. V. V. Kendall u. E. S. Taylerson: „A Critical Study of the A.S.T.M. Corrosion Date on uncoated Commercial Iron & Steel Sheets". Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 29 (1929) II. S. 204/19.
20. K. Daeves: „Die Weiterentwicklung witterungsbeständiger Stähle". Mitt. Kohle- u. Eisenforschg. 1 (1935) S. 1/8.
21. R. F. Johnston u. G. N. Schramm: „Cor-Ten a high tensile Corrosion resisting Steel for Railroad Equipment". Reprinted from official Proceedings 34 (1934) I.
22. O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing: „Die Korrosion metallischer Werkstoffe". Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1936.
23. K. Daeves und F. Eisenstecken: „Säurelöslichkeit und Rostungsverhalten von unlegierten Baustählen". Stahl u. Eisen 56 (1936) S. 56.
24. J. E. Stead: „The Mechanicel Properties of Steel". J. Iron Steel Inst. 94 (1916) II. S. 5/114.
25. T. P. Hoar und D. Havenhand: „Faktoren, die die Korrosion von weichem Stahl in schwach sauren Medien beeinflussen". Adv. Copy. Iron Steel Inst. London 1936 Nr. 9.
26. A. Endo: „The Corrosion of Steel by Acid Solutions". Sci. Rep. Tohoku Univ. 17 (1928) S. 1245/63.
27. P. Bardenheuer und G. Thanheiser: „Untersuchungen über den Einfluß des Kupfers auf die Säurelöslichkeit von kohlenstoffarmem Flußstahl". Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforschg., Düsseldorf 14 (1932) S. 1/9.
28. H. S. Rawdon: „Effect of Sulphur on Forging Steel". „Effect of Added Phosphorus on Low Carbon Steel". Report of the Joint Committee on Investigation of the Effect of Phosphorus & Sulphur in Steel". Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 34 (1934) I. S. 85/121.
29. E. d'Amico: „Über den Einfluß des Phosphors auf die Eigenschaften des Flußeisens". Ferrum 10 (1913) S. 289/304.
30. J. S. Unger: „Effect of Phosphorus in soft acid and basic Open-Hearth Steels". Yearbock of the Amer. Iron Steel Inst. 8 (1918) S. 172/93.
31. J. Fritz: „Discussion of Paper by T. Egleston on Iron & Steel Rails". Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. 3 (1874/75) S. 91.
32. L. S. Hoyt: „Metallography II. (1921).
33. A. Ristow: „Über die Wirkung des Phosphors auf die Eigenschaften von basischem, unlegiertem Stahl". Mitt. Kohle- u. Eisenforschg. 1 (1935) S. 49/84.
34. A. L. Feild: „Some Effects of Zirconium in Steel". Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. 69 (1923) S. 848/83.
35. C. H. Lorig und D. E. Krause: „Phosphorus as an Alloying Element in Low Carbon, Low Alloy Steels". Met. & Alloys 7 (1936) I. S. 9/13; II. S. 51/6; III. S. 69/73.
36. A. Fry: „Die Diffusion der Begleitelemente des technischen Eisens in festes Eisen". Stahl u. Eisen 43 (1923) S. 1039/44.
37. R. Vogel: „Über das System Eisen-Phospor-Kohlenstoff". Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929) S. 369/81.
38. J. L. Houghton: „Alloys of Iron Research. Pt. VIII. The Constution of Alloys of Iron & Phosphorus". J. Iron Steel Inst. 115 (1917) I. S. 417/34.
39. E. Houdremont: „Sonderstahlkunde". Verl. J. Springer, Berlin, 1935.
40. P. Goerens: „Einführung in die Metallographie". Verlag W. Knapp, Halle, 1926.
41. F. Eisenstecken: „Einfluß von Dauer- und Wechselbenetzung durch Seewasser auf die Korrosion von Stahl". Korrosion V. Bericht über die Korrosionstagung 1935, S. 48.
42. G. Schikorr: „Über das atmosphärische Rosten von Eisen". Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 107/13.
43. E. Chyzewski und A. Skapski: „Das elektrochemische Verhalten der nichtmetallischen Einschlüsse des Eisens und sein Zusammenhang mit der Korrosion". Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 843.
44. A. Hildebrand: „Über die Korrosion von Stahl bei kathodischer Polarisation". Mitt. Kohle- u. Eisenforschg. 1 (1937) Nr. 10.

Lebenslauf.

Am 16. Februar 1909 wurde ich als Sohn des Bankdirektors Dr. Gustav Stinnes in Frankfurt/Main geboren. Von Ostern 1918 an besuchte ich das Städtische Gymnasium in Bonn, ab Herbst 1919 das Realgymnasium des Süddeutschen Landerziehungsheims in Schondorf am Ammersee, das ich Ostern 1927 mit dem Reifezeugnis verließ.

Anschließend begann ich mein Chemiestudium an der Universität München und bestand dort das I. Verbandsexamen bei Herrn Geheimrat Wieland, Herrn Professor Prandtl und Herrn Professor Hönigschmid. Ab Ostern 1933 setzte ich mein Studium in Münster fort, wo ich physikalisch-chemisch bei Herrn Professor Ley und organisch bei Herrn Dr. Langenbeck arbeitete. Im Februar 1934 verließ ich die Universität Münster mit dem II. Verbandsexamen, das ich bei Herrn Professor Ley, Herrn Dr. Brinkmann und Herrn Dr. Langenbeck ablegte.

Seit April 1934 bin ich bei der Kohle- und Eisenforschung GmbH. in Dortmund mit Arbeiten auf dem Gebiet der Korrosion und Elektrochemie beschäftigt.

Dortmund, im Mai 1937.

Wolfgang Stinnes.